

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004 年 10 月 28 日 (28.10.2004)

PCT

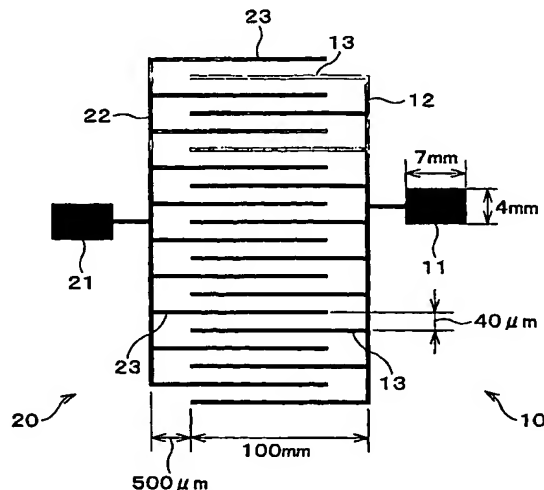
(10) 国際公開番号  
WO 2004/092838 A1

- (51) 国際特許分類: G03F 7/027, 7/037 予 5308288 大阪府大阪市北区中之島 3 丁目 2 番 4 号 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/005273
- (22) 国際出願日: 2004 年 4 月 13 日 (13.04.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
 特願2003-110359 2003 年 4 月 15 日 (15.04.2003) JP  
 特願2003-117947 2003 年 4 月 23 日 (23.04.2003) JP  
 特願2003-124026 2003 年 4 月 28 日 (28.04.2003) JP  
 特願2003-123192 2003 年 4 月 28 日 (28.04.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 鐘淵化学工業株式会社 (KANEKA CORPORATION) [JP/JP];
- (72) 発明者; および  
 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 岡田 好史 (OKADA, Koji). 山中 俊夫 (YAMANAKA, Toshio). 滝口 友輝 (TAKIGUCHI, Yuki). 西川 薫 (NISHIKAWA, Kaoru).
- (74) 代理人: 原 謙三 (HARA, Kenzo); 〒5300041 大阪府大阪市北区天神橋 2 丁目北 2 番 6 号 大和南森町ビル 原謙三国際特許事務所 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,

[続葉有]

(54) Title: PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION CAPABLE OF BEING DEVELOPED WITH AQUEOUS DEVELOPER AND PHOTSENSITIVE DRY FILM RESIST, AND USE THEREOF

(54) 発明の名称: 水系現像が可能な感光性樹脂組成物および感光性ドライフィルムレジスト、並びにその利用



(57) Abstract: A photosensitive resin composition, which comprises (A) a base resin component being at least any of (A-1) a polyimide resin containing at least one of a hydroxyl group and a carboxyl group in the structure thereof, (A-2) a polyamide resin containing at least one of a hydroxyl group and a carboxyl group in the structure thereof, and (A-3) a photosensitive imide (meth) crysiloxane oligomer, and (B) a (meth) acrylic compound. The photosensitive resin composition allows the achievement of the following characteristics: (1) the realization and improvement of aqueous development, (2) the improvement of the utility as an imidated film, (3) the improvement of physical properties after curing, and (4) the simplification of the structure of a printed wiring board, and accordingly can be suitably used, in particular, for a photosensitive dry film resist and a laminate, a printed wiring board and the like using the film resist.

(57) 要約: 本発明にかかる感光性樹脂組成物は、(A-1) その構造中に水酸基およびカルボキシル基の少なくとも一方を含有するポリイミド樹脂、(A-2) その構造中に水酸基およびカルボキシル基の少なくとも一方を含有するポリアミド樹脂、および (A-3) 感光性イミド (メタ) アクリルシロキサンオリゴマーの少なくとも何れかである (A) ベース樹脂成

[続葉有]



WO 2004/092838 A1



DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY,

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

分と、(B) (メタ) アクリル系化合物とを少なくとも含んでいる。これにより、(1) 水系現像性の実現および向上、(2) イミド化フィルムとしての利用性の向上、(3) 硬化後物性の向上、(4) プリント配線板製造の簡素化という各特性を実現することができる。そのため、特に感光性ドライフィルムレジストや、これを利用した積層体およびプリント配線板等に好適に利用することができる。

## 1

## 明 細 書

水系現像が可能な感光性樹脂組成物および感光性ドライフィルムレジスト、並びにその利用

## 技術分野

5       本発明は、感光性樹脂組成物および感光性ドライフィルムレジスト、並びにこれらの利用方法に関するものであり、特に、（１）水系現像（特に塩基性水溶液による現像）を実現でき、かつ、良好なパターン形状を得ることができる、（２）イミド化が不要なため高温でのポストベークを必要とせず、フィルム状の感光性材料として好適に用いることができる、（３）硬化後の諸物性（機械的強度・耐熱性・加工性・耐薬品性・電気絶縁性・接着性等）に優れる、（４）プリント配線板の製造工程の煩雑化を回避できる、という各特性を実現できる感光性樹脂組成物、  
10       およびそれを用いた感光性ドライフィルムレジスト、並びにこれらの利用方法に関するものである。

15

## 背景技術

近年、電子機器の高性能化、高機能化、小型化、軽量化が急速に進んでおり、それに伴いこれらの電子機器に用いられる電子部品に対しても、小型化、軽量化、軽薄化が求められている。このため、電子部品を実  
20       装するプリント配線板（プリント基板）上での半導体素子等の高密度実装や、配線の微細化、プリント配線板の多層化を行うことにより、電子部品の高機能化や高性能化を図ることが求められている。

## 2

また、上記プリント配線板としては、通常のリジッドプリント配線板に比べ、可撓性のあるフレキシブルプリント配線板（適宜F P Cと略す）が従来にも増して注目され急激に需要を増している。さらに、配線の微細化に対応するためには、配線を保護するために、より高い電気絶縁性を有する絶縁材料が必要になる。

ところで、上記プリント配線板を製造するときに、種々の用途で感光性材料が用いられる。具体的には、例えば、プリント配線板上にパターン化された回路（パターン回路）を形成するときのレジスト材料、プリント配線板の表面およびパターン回路を保護するために形成される保護層、プリント配線板が多層である場合に各層間に形成される絶縁層等として、感光性材料が使用されている。

例えば、上記保護層の形成にはカバーレイフィルムと呼ばれる高分子フィルムが用いられる。すなわち、上記F P Cの導体面を保護する目的で表面（導体面）にカバーレイフィルムが貼り合わせられる。このカバーレイフィルムを導体面に接着する方法としては、カバーレイフィルム（ポリイミドフィルム）の表面に接着剤をつけ、パンチング等で所定の形状に加工し、これを、回路を描いたフレキシブル銅張板に重ねて位置合わせをした後、プレス等で熱圧着する方法が一般的である。

しかしながら、ここで用いられる接着剤は、エポキシ系接着剤やアクリル系接着剤等が主流であり、半田耐熱性や高温時の接着強度などの耐熱性が低かったり、可撓性に乏しかったりする。カバーレイフィルムとしては、一般に、ポリイミドフィルムが好適に用いられるが、接着剤を用いてカバーレイフィルムを導体面に接着する場合には、ポリイミドフィルムの性能を充分活かすことができなかった。



## 3.

また、上記エポキシ系接着剤やアクリル系接着剤を用いて、カバーレイフィルムをFPCに貼り合わせる場合、貼り合わせる前のカバーレイフィルムに回路の端子部や部品との接合部に一致する穴や窓を開ける加工をしておく必要がある。すなわち、カバーレイフィルムは回路に応じたパターンに加工されていなければならない。しかしながら、カバーレイフィルムは薄いために穴等を開ける加工が困難だけでなく、カバーレイフィルムの穴等を、FPCの端子部や部品との接合部に合わせる位置合わせはほとんど手作業に近い。そのため、作業性および位置精度が悪くまたコストも高いものとなっていた。

そこで、従来、上記作業性や位置精度を改善してコストの低減を図ることを目的として、感光性組成物を導体面に塗布し保護層を形成する方法や、感光性カバーレイフィルムの開発がなされている。

このように、感光性材料はプリント配線板の製造において様々な用途に用いられるが、この感光性材料の状態としては、一般的には、液状の感光性材料とフィルム状の感光性材料とが挙げられる。

このうち、上記フィルム状の感光性材料は、液状の感光性材料に比べて、膜厚の均一性および作業性に優れているといった利点を有している。そのため、このフィルム状の感光性材料は、パターン回路の形成に用いるパターン回路用レジストフィルム、上記感光性カバーレイフィルム、上記層間絶縁層の形成に用いる感光性ドライフィルムレジスト、プリント配線板の半田付け時コーティングに用いるソルダーレジスト膜等、種々の用途に用いられており、その用途に応じた構成のフィルムとなっている。

上記感光性ドライフィルムレジストをパターン化するときには、フォ

トレジストの塗布や剥離等の工程が含まれるため、パターン化の全工程が非常に煩雑になる。そのため、従来、作業工程の合理化や膜形成の精度を向上するため、感光性ドライフィルムレジストの感光性を向上させる検討がなされている。感光性を向上させる有力な手法として、従来の有機溶剤を用いる現像に代わって、水溶液を用いる現像が挙げられる。このように水溶液による現像（水系現像）の実現は、感光性の向上だけでなく、近年重視されている環境問題等の観点からも有利となる。一般に、水系現像に用いられる現像液としては、塩基性水溶液（アルカリ水溶液）が挙げられる。

上記水系現像を実現するための手法の一つとして、まず、（１）感光性ドライフィルムレジストに含有されるベースポリマーに、カルボキシル基や水酸基（まとめてヒドロキシ系親水性基と称する）を導入する技術が知られている。感光性材料の技術では、フィルム状ではなく有機溶媒に溶解させた液状のワニス等として用いる技術が広く提案され、実用化もされている。このような液状の感光性材料において、水系現像を実現する方法としては、近年、（２）感光性ポリイミド前駆体をベースポリマーとして用いる技術が知られている。具体的には、例えば、（２－１）ポリアミド酸のカルボキシル基にナフトキノンジアドを導入した感光性ポリイミド前駆体をベースポリマーとして用いる技術（特許文献 1 参照）、（２－２）光重合性のアクリロイル基をエステル結合で導入したポリアミド酸の側鎖にさらにカルボキシル基を導入した感光性ポリイミド前駆体をベースポリマーとして用いる技術（特許文献 2 参照）、（２－３）メタクロイル基を有するアミン化合物あるいはジイソシアネート化合物をポリアミド酸のカルボキシル基部位に導入した感光性ポリ

イミド前駆体をベースポリマーとして用いる技術（例えば、特許文献 3・4 参照）、（2-4）エステル結合を介してメタクロイル基を導入した感光性ポリイミド（特許文献 5 参照）等が挙げられる。

5 また、水系現像を実現する方法としては、（3）すでにイミド化されている感光性ポリイミドをベースポリマーとして用いる技術も知られている。具体的には、例えば、感光性基と親水性基をポリイミド側鎖に導入した感光性ポリイミドをベースポリマーとして用いる技術（特許文献 6 参照）等が挙げられる。

ここで、耐熱性や加工性等に優れたポリイミド樹脂として、（4）シロキサン構造を有するポリイミド樹脂（シロキサンポリイミド樹脂）が  
10 知られている。具体的には、例えば、ガラス転移温度の高いブロックと低いブロックとを含む可溶性シリコーン-イミドコポリマー（特許文献 7 参照）等が挙げられる。また、このようなシロキサンポリイミド樹脂を含む樹脂組成物としては、例えば、OH 基・COOH 基を有する芳香  
15 族ジアミンおよびジアミノポリシロキサンを用いて得られるポリイミドシロキサンを含む樹脂組成物（特許文献 8 参照）、シロキサンジアミンを用いて得られ、有機溶剤に可溶なガラス転移温度が 350℃以下のポリイミド樹脂を含む樹脂組成物（特許文献 9 参照）等は、感光性ではないが耐熱性、加工性に優れていることが知られている。

20 このようなシロキサンポリイミド樹脂を用いた感光性カバーレイフィルムは、電気絶縁性、半田耐熱性、造膜性、可撓性に優れている。

さらに、（5）高分子側鎖中にビニルエーテル基を有する光硬化性ポリイミド樹脂を含有するソルダーレジスト膜が知られている（特許文献 10 参照）。このソルダーレジスト膜は、非常に薄い膜厚で、優れた半

田耐熱性、耐薬品性、造膜性、電気絶縁性および可撓性を実現することができるが、アルカリ水溶液での現像は実現できていない。

〔特許文献 1〕

特開平 6-258835 号公報（1994 年 9 月 16 日公開）

5 〔特許文献 2〕

特開平 10-95848 号公報（1998 年 4 月 14 日公開）

〔特許文献 3〕

特開昭 54-145794 号公報（1979 年 11 月 14 日公開）

〔特許文献 4〕

10 特開昭 59-160140 号公報（1984 年 9 月 10 日公開）

〔特許文献 5〕

特公昭 55-30207 号公報（特開昭 45-115541 号公報、  
1974 年 11 月 5 日公開）

〔特許文献 6〕

15 特開 2000-147768 号公報（2000 年 5 月 26 日公開）

〔特許文献 7〕

特開昭 61-118424 号公報（1986 年 6 月 5 日公開）

〔特許文献 8〕

特開平 10-733 号公報（1998 年 1 月 6 日公開）

20 〔特許文献 9〕

特開平 7-242820 号公報（1995 年 9 月 19 日公開）

〔特許文献 10〕

特開平 6-27667 号公報（1994 年 2 月 4 日公開）

しかしながら、上記従来の感光性材料の技術では、特にプリント配線

板を製造する用途において実用性の上で次のような問題が生じる。そのため、何れも、水系現像が可能な感光性ドライフィルムレジストの技術としては、未だ実用性が不十分な点が残っているという課題を有している。

- 5        具体的には、まず、（１）ベースポリマーにヒドロキシ系親水性基を導入する技術では、感光性ドライフィルムレジストの電気絶縁性、耐薬品性等の物性が低下する上に、現像性も不十分なものとなる。

10        例えば、ベースポリマーにカルボキシル基を導入する技術では、得られる感光性ドライフィルムレジストの電気絶縁性、耐薬品性、耐加水分解性が低下するという問題が生じる。また、フェノール環を有する感光性ポリイミド樹脂組成物を用いる技術では、得られた感光性ドライフィルムレジストの耐熱性、電気絶縁性、耐アルカリ性が劣るとともに、さらに現像後の残膜率が低く、現像プロセスウィンドウが狭いという問題が生じる。

- 15        これに対して、（２）感光性ポリイミド前駆体を用いる技術では、上述した様々な利点があるが、この技術は、液状の感光性材料に関する技術であって、フィルム状の感光性ドライフィルムレジストとして用いる技術ではない。それゆえ、この技術では、フィルム状の感光性材料のように、膜厚の均一性の向上や作業性の向上を実現することは困難となっている。

20        さらに、（２）感光性ポリイミド前駆体を用いると、感光性ドライフィルムレジストとしての用途が制限される場合もある。

          具体的には、例えば、感光性カバーレイフィルムの場合では、ポリイミド酸の状態でFPCに積層し、露光・現像した後、イミド化する工程

を経る必要がある。そのため、感光性ポリイミド前駆体（ポリアミド酸）をイミド化するために250℃以上の高温加熱（ポストバーク）を必要とする。すなわち、この技術では、感光性ポリイミドを得るために前駆体であるポリアミド酸をイミド化する必要があるが生じるが、このとき250℃以上の高温にポリアミド酸を長時間曝さなければならない。

このような高温加熱は、感光性ドライフィルムレジストを貼り合わせたプリント配線板の部品等に熱ダメージを与える。例えば、FPCの場合、導電層である銅箔や感光性ポリイミド以外の部分が劣化する場合がある。そのため、プリント配線板の種類によっては製造が制限されることもある。

また、イミド化時には閉環による脱水反応が生じ、体積収縮を引き起こす。そのため、膜厚が損失したり寸法安定性が低下したりするという問題も生じる。あるいは、感光性ポリイミドの種類によってはアクロイル基を熱により除去する必要がある、その際に膜厚減少が大きくなることもある。

一方、（3）すでにイミド化されている感光性ポリイミドを用いる技術では、上記（2）感光性ポリイミド前駆体を用いる技術のようなイミド化に伴う問題等を回避することが可能である。

また、（4）シロキサンポリイミド樹脂を用いる技術は、様々な利点があるが、感光性ドライフィルムレジストの技術については未だ開発途上にある。そのため、プリント配線板の高密度実装や高精細化に対応するためには、さらなる物性の向上が望まれている。

例えば、上記（4-1）シロキサン構造を有するエポキシ変性ポリイミドを用いる技術では、当該エポキシ変性ポリイミドの分子量は500

0～1000000の範囲内が好ましく、実施例では60000前後の分子量のものが用いられている。このような分子量の感光性ポリイミドを用いることで、優れた物性の感光性カバーレイフィルムを用いることができる。ただし、加工性等の観点から、より分子量の低い感光性ポリイミドを用いることにより、現像溶液への溶解性が向上し現像時間の短縮ができる（現像性の向上）、基材への貼り合わせ温度を低下することができるといった好ましい用途があるが、この技術は、このような用途には十分対応できない場合がある。

一方、（4-2）イミドシロキサンオリゴマーを用いる技術では、より低分子量のオリゴマーを用いているため、現像性の向上や、基材への貼り合わせ温度の低下等の利点を得ることは可能となっている。しかしながら、この技術は塗布して用いることを前提としており、塗布用だけでなく感光性ドライフィルムレジストとしての使用も前提とした技術ではない。そのため、このため感光性ドライフィルムレジストに応用する場合には十分対応できない場合がある。

さらに、（5）光硬化性ポリイミド樹脂を含有するソルダーレジスト膜の技術では、上述した様々な利点があるが、上記光硬化性ポリイミド樹脂を用いた感光性樹脂組成物は希釈剤を必須成分とするため、FPCに塗布後、上記希釈剤を除去する工程が含まれる。これにより、FPCの製造工程が煩雑になるという問題がある。

加えて、感光性ドライフィルムレジストや、これに用いることが可能な感光性樹脂組成物（塗布用のワニス等も含む）では、貯蔵安定性も重要な物性となる。

具体的には、上記感光性樹脂組成物や感光性ドライフィルムレジスト

は、通常 0℃～10℃の冷蔵庫中で貯蔵される。ところが、使用時に室温で放置すると、例えば、感光性樹脂組成物をワニスとして用いた場合、その粘度が上昇したり、感光性ドライフィルムレジストの現像液（例えば、アルカリ水溶液）に対する溶解性（現像性）が変化したりする  
5 という問題が生じる。

このような品質の不安定さは、単に製造工程の煩雑化を招くだけでなく、これらを用いてパターン形成する工程の再現性が低下する。すなわち、ワニスの粘度変化や感光性ドライフィルムレジストの現像性の変化により、現像条件も日々変化することになる。その結果、プリント配線  
10 板等の生産性が低下するという問題も生じる。

本発明は、上記の問題点に鑑みてなされたものであり、その目的は、  
（１）水系現像を実現でき、かつ、良好なパターン形状を得ることが  
できる（水系現像性の実現および向上）、（２）イミド化が不要なため高  
温でのポストバークを必要とせず、フィルム状の感光性材料として好適  
15 に用いることができる（イミド化フィルムとしての利用性の向上）、（  
３）機械的強度・耐熱性・加工性・耐薬品性・電気絶縁性・接着性等と  
いった硬化後の諸物性に優れる（硬化後物性の向上）、（４）プリント  
配線板の製造工程を簡素化でき、煩雑化も回避できる（プリント配線板  
製造の簡素化）、という各特性を実現できる感光性樹脂組成物、および  
20 それを用いた感光性ドライフィルムレジスト、並びにこれらの利用方法  
を提供することにある。

#### 発明の開示

本発明者は上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、ベースポリマー



として、(i) 構造中にヒドロキシ系親水性基を含有するポリイミド樹脂またはポリアミド樹脂を用いるか、ベースポリマーに代わる主成分として、感光性イミド(メタ)アクリルシロキサンオリゴマーを用いるとともに、(ii) これに少なくとも(メタ)アクリル系化合物を組み合わせた上で、(iii) さらに必要に応じて種々の成分を加えて感光性樹脂組成物とすることで、水系現像を良好に実現できるだけでなく、上記各諸特性も実現することが可能であることを見出し、本発明を完成させるに至った。

すなわち、本発明にかかる感光性樹脂組成物は、必須成分として(A) ベース樹脂成分および(B) (メタ)アクリル系化合物を含んでおり、上記(A) ベース樹脂成分として、(A-1) その構造中に水酸基およびカルボキシル基の少なくとも一方を含有するポリイミド樹脂、(A-2) その構造中に水酸基およびカルボキシル基の少なくとも一方を含有するポリアミド樹脂、および(A-3) 感光性イミド(メタ)アクリルシロキサンオリゴマーの少なくとも何れかであることを特徴としている。

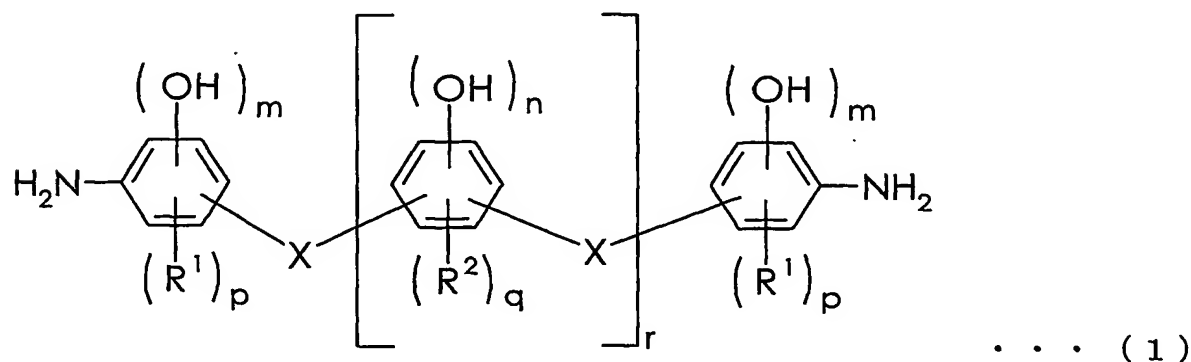
本発明にかかる感光性樹脂組成物の好ましい一例としては、上記ベース樹脂成分が、上記(A-1) ポリイミド樹脂または(A-2) ポリアミド樹脂であるとともに、上記(B) (メタ)アクリル系化合物が、(メタ)アクリル化合物、エポキシ(メタ)アクリレート、ポリエステル(メタ)アクリレート、ウレタン(メタ)アクリレート、イミド(メタ)アクリレートからなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物である構成を挙げることができる。

上記感光性樹脂組成物においては、上記(A-1) ポリイミド樹脂が

## 12

原料の一部にアミノ基含有フェノール誘導体を用いたポリイミド樹脂である (A-1-1) フェノール性水酸基含有ポリイミド樹脂であり、上記アミノ基含有フェノール誘導体は、2つ以上のフェノール化合物が、原子または原子団を介して鎖状に結合しており、かつ両端のフェノール化合物が、ベンゼン環の水素原子の1つがアミノ基で置換されていることが好ましい。

また、上記 (A-1-1) フェノール性水酸基含有ポリイミド樹脂の原料として用いられる上記アミノ基含有フェノール誘導体は、次に示す一般式 (1)

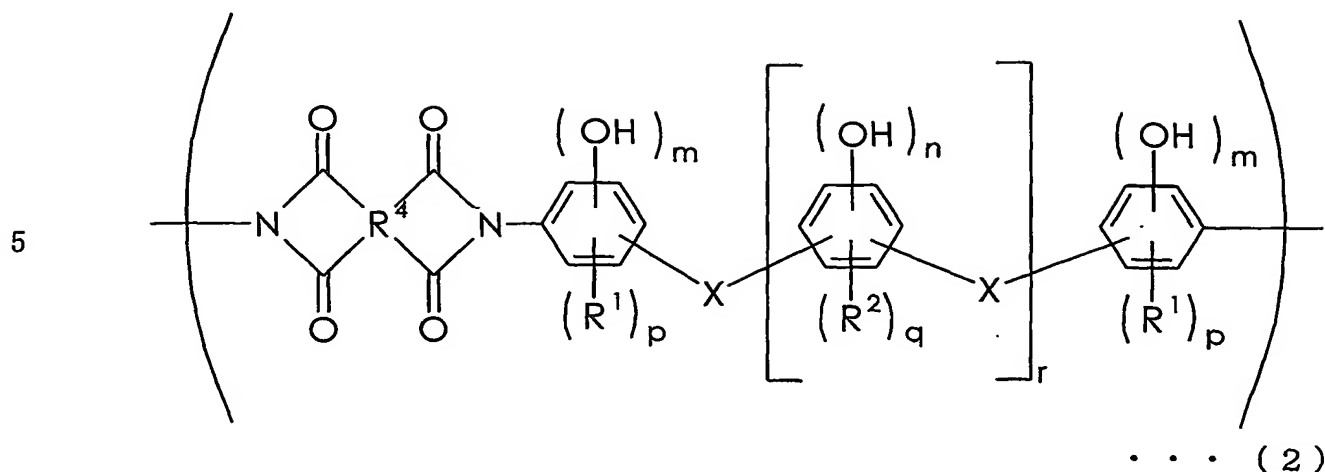


(式中、 $\text{R}^1$ および $\text{R}^2$ は同一であっても異なってもよいが、水素原子、炭素数1~9のアルキル基、炭素数2~10のアルコキシ基、または $\text{COOR}^3$  ( $\text{R}^3$ は水素原子または炭素数1~9のアルキル基を示す。) であり、 $\text{X}$ は $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)-$ 、または $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ を示し、 $m$ および $p$ は $m+p=4$ を満たす0以上の整数、 $n$ および $q$ は $n+q=4$ を満たす0以上の整数、 $r$ は0~10の何れかの整数である。)

で表される化合物を挙げることができる。

それゆえ、上記 (A-1) ポリイミド樹脂としては、例えば、次に示

す一般式 (2)



10 (式中、 $R^1$ および $R^2$ は同一であっても異なってもよいが、水素原子、炭素数1～9のアルキル基、炭素数2～10のアルコキシ基、または $COOR^3$  ( $R^3$ は水素原子または炭素数1～9のアルキル基を示す。)) であり、 $X$ は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)(C_2H_5)-$ 、または $C(CF_3)_2-$ であり、 $R^4$ は芳香族テトラカルボン酸二無水和物の残基を示し、 $m$ および $p$ は $m + p = 4$ を満たす0以上の整数、 $n$ および $q$ は $n + q = 4$ を満たし、かつ $n$ は0以上の整数、かつ $q$ は0以上の整数、 $r$ は0～3の何れかの整数である。)

15 で表される繰り返し単位を少なくとも1つ含有するポリイミド樹脂が好適に用いられる。

また、上記感光性樹脂組成物においては、上記 (A-1) ポリイミド樹脂または (A-2) ポリアミド樹脂の重量平均分子量が5000以上100000以下であることが好ましい。さらに、上記 (A-1) ポリイミド樹脂または (A-2) ポリアミド樹脂の水酸基当量が5000以下であることが好ましく、上記 (A-1) ポリイミド樹脂または (A-2) ポリアミド樹脂の水酸基当量が3000以下であることがより好ま

20

しい。

また、上記感光性樹脂組成物においては、上記（Ｂ）（メタ）アクリル系化合物として、１分子内に少なくとも１つのエポキシ基および少なくとも１つの（メタ）アクリル基を有する化合物が好適に用いられる。

5 あるいは、上記（Ｂ）（メタ）アクリル系化合物として、１分子内に少なくとも２つの水酸基を含有するエポキシ（メタ）アクリレートも好適に用いられる。

さらに、上記感光性樹脂組成物においては、（Ｃ）副成分として、（  
C-1）光反応開始剤、増感剤および光重合助剤の少なくとも１種、（  
10 C-2）難燃剤、（C-3）エポキシ樹脂、（C-4）硬化促進剤および／または硬化剤から選択される少なくとも１種を含有することが好ましい。

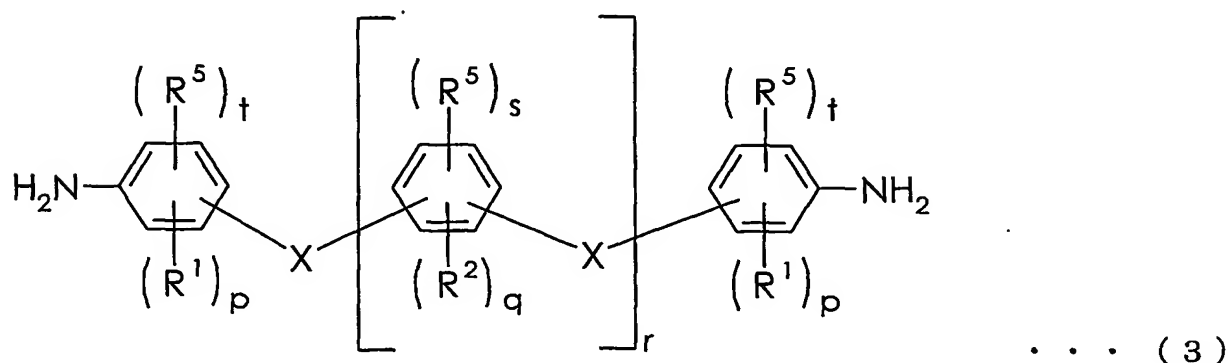
上記構成によれば、塩基性水溶液での現像性（水系現像性）を実現することが可能となり、電気絶縁性等の諸物性も低下を回避または向上することができる。それゆえ、当該感光性ドライフィルムレジストにおいて、良好なパターンが得られるとともに、例えば、当該感光性ドライ  
15 フィルムレジストを用いたプリント基板の製造工程を簡略化することが可能となる。また、上記水酸基を含有するベースポリマーにおいて、水酸基の導入量を制御することにより、塩基性水溶液で短時間に溶解可能な感光性ドライフィルムレジストを提供することができる。  
20

次に、本発明にかかる感光性樹脂組成物の他の好ましい一例としては、上記ベース樹脂成分が（Ａ-１）ポリイミド樹脂であり、当該（Ａ-１）ポリイミド樹脂が、その構造中に水酸基を含有するポリイミド樹脂に、炭素-炭素二重結合を有する化合物を反応させて得られる（Ａ-１

ー 2) 感光性ポリイミド樹脂であるとともに、上記 (B) (メタ) アクリル系化合物が、(メタ) アクリル化合物、エポキシ (メタ) アクリレート、ポリエステル (メタ) アクリレート、ウレタン (メタ) アクリレート、イミド (メタ) アクリレートからなる群より選ばれる少なくとも  
 5 1 種の化合物であり、さらに、(C) 副成分として、(C-1) 光反応開始剤、増感剤および光重合助剤の少なくとも 1 種を含有する構成を挙げることができる。

上記感光性樹脂組成物においては、上記 (A-1-2) 感光性ポリイミド樹脂として、原料の一部にアミノ基含有フェノール誘導体を用いた  
 10 ポリイミド樹脂である、フェノール性水酸基含有ポリイミド樹脂が用いられ、上記アミノ基含有フェノール誘導体は、2 つ以上のフェノール化合物が、原子または原子団を介して鎖状に結合しており、かつ両端のフェノール化合物が、ベンゼン環の水素原子の 1 つがアミノ基で置換されている化合物であることが好ましい。

15 また、上記フェノール性水酸基含有ポリイミド樹脂の原料として用いられる上記アミノ基含有フェノール誘導体は、次に示す一般式 (3)

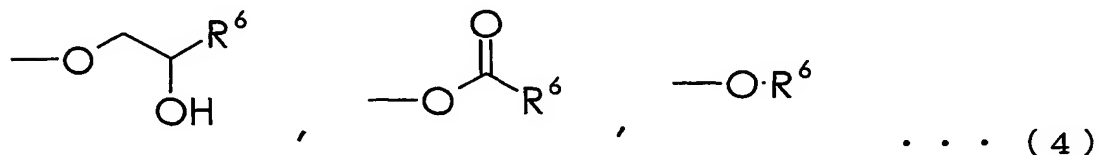


(式中、 $\text{R}^1$ および $\text{R}^2$ は同一であっても異なってもよいが、水素原子、炭素数 1 ~ 9 のアルキル基、炭素数 2 ~ 10 のアルコキシ基、また

は  $\text{COOR}^3$  ( $\text{R}^3$  は水素原子または炭素数 1 ~ 9 のアルキル基を示す。  
 ) であり、 $\text{X}$  は  $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)-$ 、または  $\text{C}(\text{CF}_3)_2-$  を示し、 $\text{R}^5$  は同一であ  
 っても異なっているいてもよいが、 $-\text{OH}$ 、または構造中に炭素-炭素二重  
 結合を含む不飽和有機基であるとともに、全ての  $\text{R}^5$  には  $-\text{OH}$  および  
 上記不飽和有機基の双方が含まれ、かつ、一方の基が少なくとも 1 個以  
 上含まれており、 $t$  および  $p$  は  $t + p = 4$  を満たす 0 以上の整数、 $s$  お  
 よび  $q$  は  $s + q = 4$  を満たす 0 以上の整数、 $r$  は 0 ~ 10 の何れかの整  
 数である。)

で表される化合物を挙げることができる。

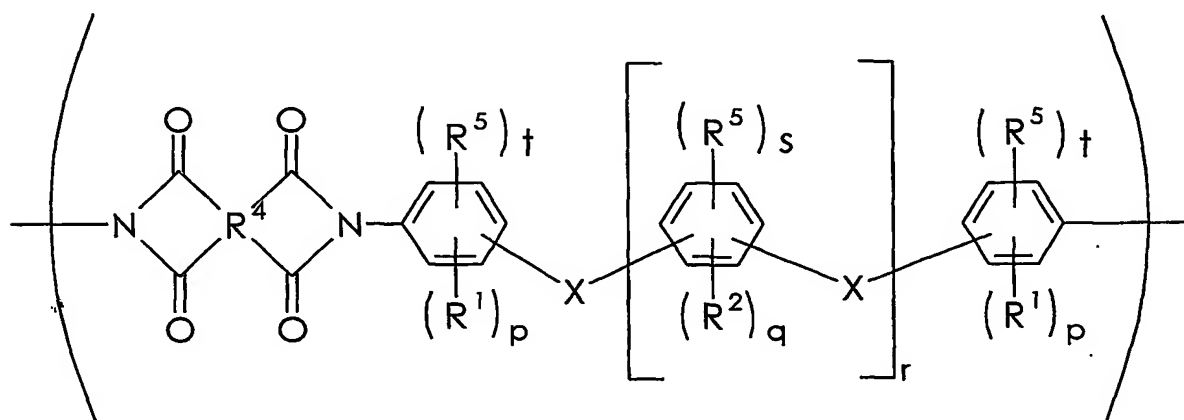
なお、上記不飽和有機基は、次に示す群 (4)



(式中、 $\text{R}^6$  は、炭素-炭素二重結合を含む 1 価の有機基である。)

から選ばれる有機基を挙げるすることができる。

それゆえ、上記 (A-1-2) 感光性ポリイミド樹脂としては、次に  
 示す一般式 (5)



・・・ (5)

(式中、 $R^1$ および $R^2$ は同一であっても異なってもよいが、水素原子、炭素数1～9のアルキル基、炭素数2～10のアルコキシ基、または $COOR^3$  ( $R^3$ は水素原子または炭素数1～9のアルキル基を示す。

5 ) であり、 $X$ は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)(C_2H_5)-$ 、または $C(CF_3)_2-$ であり、 $R^4$ は芳香族テトラカルボン酸二無水和物の残基を示し、 $R^5$ は同一であっても異なってもよいが、 $-OH$ 、または構造中に炭素-炭素二重結合を含む不飽和有機基であるとともに、全ての $R^5$ には $-OH$ および上記不飽和有機基の双方が含まれ、かつ、一方の基が少なくとも1個以上含まれており、 $t$ および $p$ は $t+p=4$ を満たす0以上の整数、 $s$ および $q$ は $s+q=4$ を満たす0以上の整数、 $r$ は0～10の何れかの整数である。) で表される繰り返し単位を少なくとも1つ含有するポリイミド樹脂が用いられるが好適に用いられる。なお、上記不飽和有機基は前記群 (4) 15 から選ばれる有機基であればよい。

また、上記感光性樹脂組成物においては、上記 (A-1-2) 感光性ポリイミド樹脂の重量平均分子量が、5000以上200000以下であることが好ましい。さらに、上記フェノール性水酸基含有ポリイミド樹脂におけるフェノール性水酸基1個あたりの重量平均分子量が100 20 00以下であることが好ましい。

また、上記感光性樹脂組成物においては、上記 (B) (メタ) アクリル系化合物として、1分子内に少なくとも1つのエポキシ基および少なくとも1つの (メタ) アクリル基を有する化合物が好適に用いられる。あるいは、上記 (B) (メタ) アクリル系化合物として、1分子内に少

なくとも2つの水酸基を含有するエポキシ（メタ）アクリレートも好適に用いられる。

さらに、上記感光性樹脂組成物においては、（C）副成分として、（C-2）難燃剤、（C-3）エポキシ樹脂、（C-4）硬化促進剤および／または硬化剤から選択される少なくとも1種を含有することが好ましい。

上記構成によれば、水系現像性を実現することが可能となり、電気絶縁性等の諸物性も低下を回避または向上することができる。それゆえ、当該感光性ドライフィルムレジストにおいては、良好なパターンが得られるとともに、例えば、当該感光性ドライフィルムレジストを用いたプリント基板の製造工程を簡略化することが可能となる。また、上記水酸基を含有するベースポリマーにおいて、水酸基の導入量を制御することにより、塩基性水溶液で短時間に溶解可能な感光性ドライフィルムレジストを提供することができる。

本発明にかかる感光性樹脂組成物のさらに他の一例で、特に、貯蔵安定性の向上を実現するための例としては、上記ベース樹脂成分が（A-1）ポリイミド樹脂であり、当該（A-1）ポリイミド樹脂が、重合性官能基を含有し、かつ、カルボキシル基および水酸基の少なくとも一方を含有する（A-1-3）可溶性ポリイミド樹脂であるとともに、さらに、（D）貯蔵安定用添加剤として、重合禁止剤、安定剤および酸化防止剤からなる群より選ばれる少なくとも1種を含有する構成を挙げることができる。

上記感光性樹脂組成物においては、上記（A-1-3）可溶性ポリイミド樹脂は、重合性官能基として、ビニル基、および（メタ）アクリル



基からなる群より選ばれる少なくとも1種の官能基を含有することが好ましい。

また、上記感光性樹脂組成物においては、上記（D）貯蔵安定用添加剤として、ハイドロキノン系化合物、ヒンダードフェノール系化合物、  
5 ニトロソアミン系化合物、芳香族アミンからなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物が用いられることが好ましい。

さらに、上記感光性樹脂組成物においては、有機溶媒に溶解した状態で、室温で7日間放置した場合の粘度上昇率が0%以上20%以下であることが好ましい。

10 加えて、上記感光性樹脂組成物においては、（C）副成分として、（C-1）光反応開始剤、増感剤および光重合助剤の少なくとも1種、（C-2）難燃剤、（C-3）エポキシ樹脂、（C-4）硬化促進剤および/または硬化剤から選択される少なくとも1種を含有することが好ましい。

15 上記構成によれば、水系現像性を実現することが可能となることに加え、その貯蔵安定性を向上させることができる。特に、感光性樹脂組成物をワニスとしたときでも、その貯蔵中の粘度上昇を抑制することができるとともに、現像時においては、塩基性水溶液への溶解性の経時変化を小さくすることができる。さらに、硬化後の感光性ドライフィルムレ  
20 ジストの耐加水分解性を向上させることもできる。

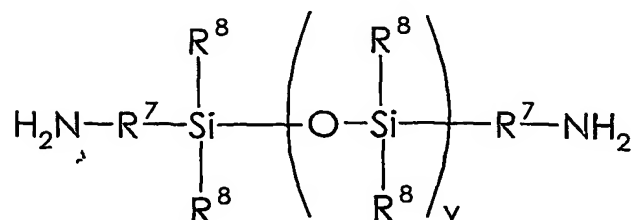
また、本発明にかかる感光性樹脂組成物のさらに他の一例としては、上記ベース樹脂成分が（A-3）感光性イミド（メタ）アクリルシロキサンオリゴマーであるとともに、上記（B）（メタ）アクリル系化合物が不飽和二重結合を2個以上有する（B-1）多不飽和（メタ）アクリ

ル系化合物であり、さらに、上記（A-3）感光性イミド（メタ）アクリルシロキサンオリゴマー100重量部に対して、上記（B-1）多不飽和（メタ）アクリル系化合物を5～200重量部の範囲内で含む構成を挙げることができる。

- 5      上記感光性樹脂組成物においては、上記ベース樹脂成分が（A-3）感光性イミド（メタ）アクリルシロキサンオリゴマーであるとともに、  
 上記（B）（メタ）アクリル系化合物が不飽和二重結合を2個以上有する（B-1）多不飽和（メタ）アクリル系化合物であり、さらに、上記  
 10      （A-3）感光性イミド（メタ）アクリルシロキサンオリゴマー100重量部に対して、上記（B-1）多不飽和（メタ）アクリル系化合物を5～200重量部の範囲内で含むことが好ましい。

- また、上記（A-3）感光性イミド（メタ）アクリルシロキサンオリゴマーは、イミドシロキサンオリゴマーと、二重結合を有するエポキシ化合物とを反応させて得られるものであり、上記イミドシロキサンオリ  
 15      ゴマーは、ジアミンとテトラカルボン酸二無水物とを反応させた後にイミド化して得られるものであることが好ましい。

- 上記イミドシロキサンオリゴマーの原料モノマーである上記ジアミンとしては、少なくとも、シロキサンジアミンが用いられることが好ましく、上記シロキサンジアミンとしては、少なくとも、次に示す一般式（  
 20      6）



・・・（6）

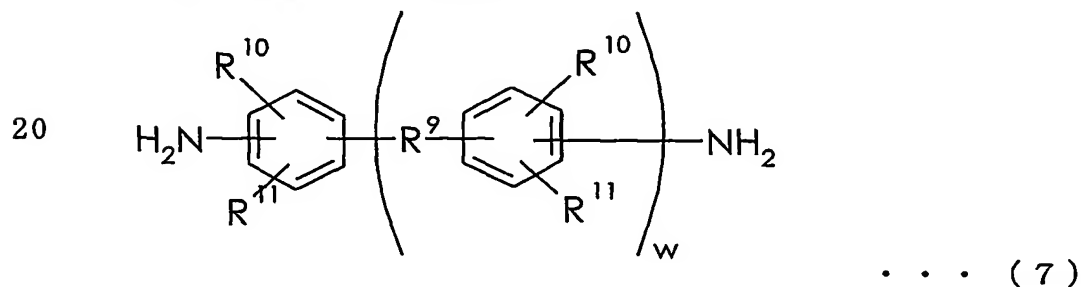
(ただし、式中 $R^7$ は $-C_uH_{2u}-$ または $-C_6H_4-$ であり、 $R^8$ はメチル基、エチル基またはフェニル基であり、 $u$ は1～6の何れかの整数であり、 $v$ は2～50の何れかの整数である。)

で示されるジアミノポリシロキサンが好適に用いられる。

5       また、上記ジアミンとしてジアミノポリシロキサンを用いる場合、上記ジアミンの合計を100モル%としたときに、上記ジアミノポリシロキサンが5～70モル%の範囲内で用いられることが好ましい。

さらに、上記イミドシロキサンオリゴマーの原料モノマーである上記  
 ジアミンとして、フェノール性水酸基を有するジアミン、またはカルボ  
 10       キシル基を有するジアミンが用いられてもよい。上記ジアミンとしてフェノール性水酸基を有するジアミンを用いる場合には、上記ジアミンの合計100モル%に対して、テトラカルボン酸二無水物の合計を50～95モル%の範囲内とすることが好ましい。また、上記ジアミンとしてカルボキシル基を有するジアミンを用いる場合には、上記テトラカルボン酸二無水物の合計100モル%に対して、ジアミンの合計を50～95モル%の範囲内とすることが好ましい。

上記フェノール性水酸基またはカルボキシル基を有するジアミンとしては、次に示す一般式(7)



(ただし、式中 $R^9$ は、直接結合または $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-O-C_6H_4-O-$

,  $-\text{C}_6\text{H}_4-$ ,  $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$ から選択される二価の基であり、 $\text{R}^{10}$ は $-\text{OH}$ または $-\text{COOH}$ であり、 $\text{R}^{11}$ は水素原子、メチル基、またはハロゲン原子を示し、 $w$ は1～5の何れかの整数である。)

5      で示される芳香族ジアミン化合物が好適に用いられる。

また、上記感光性樹脂組成物においては、(C) 副成分として、(C-2) 難燃剤を含んでいることが好ましい。このときの(C-2) 難燃剤は、上記(A-3) 感光性イミド(メタ) アクリルシロキサンオリゴマー100重量部および上記(B-1) 多不飽和(メタ) アクリル系化合物を5～200重量部に対して、5～200重量部の範囲内で含まれることが好ましい。

10

上記(C-2) 難燃剤としては、リン酸エステル、縮合リン酸エステル、亜リン酸エステル、ホスファゼン化合物、ホスフィンオサイド、ホスフィン、含ハロゲンリン酸エステル、含ハロゲン縮合リン酸エステル、含ハロゲン(メタ) アクリル系化合物、オルガノポリシロキサン化合物から選択される少なくとも1種以上の化合物が用いられることが好ましい。

15

また、本発明にかかる感光性樹脂組成物においては、(C-1) 光反応開始剤、増感剤、光重合助剤から選択される少なくとも1種、(C-3) エポキシ樹脂、(C-4) 硬化促進剤および/または硬化剤から選択される少なくとも1種を含有することが好ましい。

20

上記構成によれば、ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸のようにイミド化する必要がなく、250℃以上の高温に長時間曝す必要がなくなる。そのため、銅箔あるいはポリイミド以外の部分が劣化することを

回避することが可能となり、優れた諸物性を有する感光性樹脂組成物および感光性カバーレイフィルムを得ることができる。

また、本発明には、上記感光性樹脂組成物から製造される感光性ドライフィルムレジストが含まれる。ここでいう感光性ドライフィルムレジストとは、特に、感光性カバーレイフィルム、感光性ドライフィルムレジストおよびソルダーレジスト膜を含む。

上記感光性ドライフィルムレジストにおいては、現像液として、40℃、1重量%の水酸化ナトリウムを用いるとともに、現像手段としてスプレー現像機を用いた場合に、スプレー圧0.85MPaの条件下での溶解時間が、180秒以下となっていることが好ましい。このとき、上記溶解時間が20秒以上となっていることがより好ましい。

あるいは、上記感光性ドライフィルムレジストにおいては、現像液として、40℃、1重量%濃度の水酸化ナトリウム水溶液を用いるとともに、現像手段としてスプレー現像機を用いた場合に、スプレー圧0.85MPaの条件下における溶解時間の変化量が、室温で7日間放置した前後で、±20%の範囲内となっても好ましい。

本発明の具体的な利用方法は特に限定されるものではないが、例えば、上記感光性ドライフィルムレジストからなる層を備えるとともに、感光性ドライフィルムレジストの表面を保護する保護フィルム、および感光性ドライフィルムレジストを支持する支持体フィルムの少なくとも一方を備える積層体を挙げることができる。

また、他の利用方法としては、例えば、上記感光性ドライフィルムレジストを絶縁保護層として用いるプリント配線板や、上記感光性ドライフィルムレジストを感光性カバーレイフィルムとして用いるフレキシブ

ルプリント配線板（FPC）、あるいは、上記感光性樹脂組成物を用いて形成される感光性カバーレイフィルムを備えているFPC等を挙げることができる。

本発明のさらに他の目的、特徴、および優れた点は、以下に示す記載  
5 によって十分わかるであろう。また、本発明の利益は、添付図面を参照した次の説明で明白になるであろう。

#### 図面の簡単な説明

図1は、本発明にかかる感光性ドライフィルムレジストの積層対象物の一例である、FPCに形成されている櫛型の銅パターン回路の一例を示す平面図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明の実施の一形態について説明すれば、以下の通りである。なお  
15 、本発明はこれに限定されるものではない。

本発明にかかる感光性樹脂組成物は、必須成分として（A）ベース樹脂成分および（B）（メタ）アクリル系化合物を含んでおり、上記（A）ベース樹脂成分として、（A-1）その構造中に水酸基およびカルボキシル基の少なくとも一方を含有するポリイミド樹脂、（A-2）その  
20 構造中に水酸基およびカルボキシル基の少なくとも一方を含有するポリアミド樹脂、および（A-3）感光性イミド（メタ）アクリルシロキサンオリゴマーの少なくとも何れかとするものである。

また、本発明にかかる感光性ドライフィルムレジストは上記感光性樹脂組成物を用いて製造されるものである。本発明の代表的な用途として

は、例えば、感光性ドライフィルムレジストを絶縁保護フィルムとして用いるプリント配線板等を挙げることができる。

本発明にかかる感光性樹脂組成物には、上記ベースポリマーおよび（メタ）アクリル系化合物が必須成分として含まれていてもよいが、さらに、後述する副成分等のようなその他の成分が含まれていてもよい。また、副成分の中でも、特に、後述する重合禁止剤、安定剤および酸化防止剤から選択される少なくとも一種を貯蔵安定用添加剤と称する。以下の説明では、必須成分であるベース樹脂成分および（メタ）アクリル系化合物を、それぞれ（A）成分および（B）成分と称し、上記副成分を（C）成分、上記貯蔵安定用添加剤を（D）成分と称する。

（I）（A）成分：ベース樹脂成分

まず、（A）ベース樹脂成分について具体的に説明する。一般に、感光性樹脂組成物は、1種類以上のポリマー成分と1種類以上のオリゴマー成分とを含有しているが、本発明では、感光性樹脂組成物の中で含有重量が最も大きいポリマー成分をベースポリマーと称する。ここで、後述する感光性イミド（メタ）アクリルシロキサンオリゴマーは、一般的なポリイミドのポリマーよりも重合度が低く、オリゴマー成分と見なすことはできるが、硬化後は最終的に上記ベースポリマーと同様の主たるポリマー成分となる。そこで、本発明では、感光性イミド（メタ）アクリルシロキサンオリゴマーも上記ベースポリマーと同様に扱うものとする。

したがって、本発明では、ベースポリマーだけでなく、上記感光性イミド（メタ）アクリルシロキサンオリゴマーをまとめて、「ベース樹脂成分」と称するものとする。

### <水酸基含有ベースポリマー>

本発明にかかる（Ａ）ベース樹脂成分としては、上述したように、ベースポリマーとポリマーに順ずるオリゴマーとの何れかが用いられる。

このうち、ベースポリマーとしては、水系現像性を実現するために、構

5 造中（ポリマー鎖中）にカルボキシル基や水酸基（まとめてヒドロキシ系親水性基と称する）を含有するベースポリマーか、炭素－炭素二重結合を含む感光性ポリイミド樹脂が挙げられる。なお、上記ベースポリマーは、カルボキシル基および水酸基の少なくとも一方を含んでいることから、官能基として－OH基を含んでいるとみなすことが可能であるため、説明の便宜上、水酸基含有ベースポリマーと称する。

上記水酸基含有ベースポリマーとしては、（Ａ－１）ヒドロキシ系親水性基を含有するポリイミド樹脂（説明の便宜上、水酸基含有ポリイミド樹脂と称する）、または（Ａ－２）ヒドロキシ系親水性基を含有するポリアミド樹脂（説明の便宜上、水酸基含有ポリアミド樹脂と称する）  
15 が好ましく用いられる。この水酸基含有ベースポリマーは、１種類を用いてもよいし、２種類以上を用いてもよい。さらに、上記水酸基含有ベースポリマーの中でも、（Ａ－１）水酸基含有ポリイミド樹脂を用いることが好ましい。より具体的には、この（Ａ－１）水酸基含有ポリイミド樹脂は、特に限定されるものではないが、（Ａ－１－１）原料の一部  
20 にアミノ基含有フェノール誘導体を用いたポリイミド樹脂であるフェノール性水酸基含有ポリイミド樹脂、（Ａ－１－２）水酸基を含有し、かつ、炭素－炭素二重結合を有する感光性ポリイミド樹脂、（Ａ－１－３）重合性官能基を含有し、かつ、カルボキシル基および水酸基の少なくとも一方を含有する可溶性ポリイミド樹脂の２種類を具体的に挙げるこ



とができる。

また、上記水酸基含有ベースポリマーの重量平均分子量は、特に限定されるものではないが、下限値が5000以上であることが好ましく、10000以上であることがより好ましい。また、重量平均分子量の上限値は、20000以下であることが好ましく、10000以下であることがより好ましく、8000以下であることがさらに好ましく、5000以下であることが特に好ましい。上記の重量平均分子量は、液体クロマトグラフィー（GPC）により測定することができる。具体的には、例えば、東ソー社製、商品名HLC8220GPC等のサイズ排除クロマトグラフィー（SEC）により測定することができる。

また、上記水酸基含有ベースポリマーの水酸基1個あたりの重量平均分子量（以下、水酸基当量とする）は、1000以下であることが好ましく、500以下であることがより好ましく、300以下であることがさらに好ましく、100以下であることが最も好ましい。水酸基当量が500を超えると、上記水酸基含有ベースポリマーを用いた感光性ドライフィルムレジストの水系現像性を実現することが困難になる。上記水酸基含有ベースポリマーの水酸基当量は、当該水酸基含有ベースポリマーの原料の分子量および仕込み量の重量比より計算して求めることができる。

さらに、上記水酸基含有ベースポリマーにおいて、水酸基の導入量を制御することにより、感光性ドライフィルムレジストのアルカリ溶解性を向上させることができる。そのため、塩基性水溶液で短時間に溶解可能な感光性ドライフィルムレジストを提供することも可能となる。

以下、上記各ベース樹脂成分について具体的に説明するが、（A-1

ー 1) フェノール性水酸基含有ポリイミド樹脂に関しては、本発明で好適に用いることができる一般的な水酸基含有ポリイミド樹脂とともにまとめて説明する。

(I-1) 水酸基含有ポリイミド樹脂および (A-1-1) フェノール性水酸基含有ポリイミド樹脂

本発明では、上記水酸基含有ベースポリマーとして水酸基含有ポリイミド樹脂を用いることで、耐熱性、対屈曲性、機械特性、電気絶縁性、および耐薬品性に優れた感光性ドライフィルムレジストを得ることができる。特に、構造中に水酸基を含有することで、水系現像性を実現することが可能になる。

上記水酸基含有ポリイミド樹脂の重量平均分子量は、前記水酸基含有ベースポリマーの項で説明した範囲内であればよいが、特に、その下限値が 5000 以上であることが好ましく、10000 以上であることがより好ましい。また、重量平均分子量の上限値は、100000 以下であることが好ましく、80000 以下であることがより好ましく、50000 以下であることが特に好ましい。

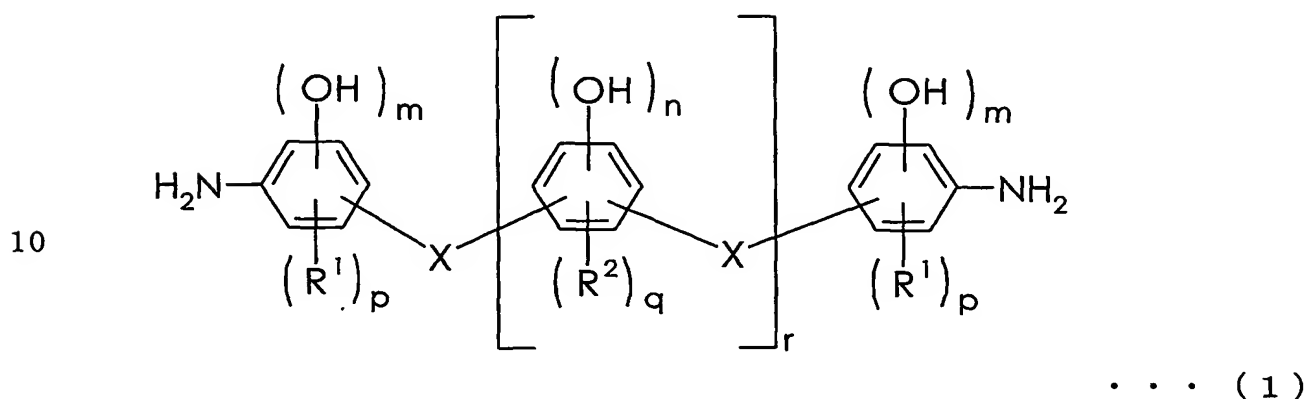
また、上記水酸基含有ポリイミド樹脂の水酸基当量も前記水酸基含有ベースポリマーの項で説明した範囲内であればよいが、特に、5000 以下であることが好ましく、3000 以下であることがより好ましく、1000 以下であることがさらに好ましい。

本発明にかかる水酸基含有ポリイミド樹脂の具体的な種類は特に限定されるものではないが、本発明では、第 1 の例として、特に、原料の一部にアミノ基含有フェノール誘導体を用いたポリイミド樹脂が好ましく用いられる。このアミノ基含有フェノール誘導体は、(i) 2 つ以上の

フェノール化合物が、原子または原子団を介して鎖状に結合しており、かつ (ii) 両端のフェノール化合物が、ベンゼン環の水素原子の 1 つがアミノ基で置換されているという構造を有する化合物である。

より具体的には、上記アミノ基含有フェノール誘導体は、次に示す一

5 般式 (1)

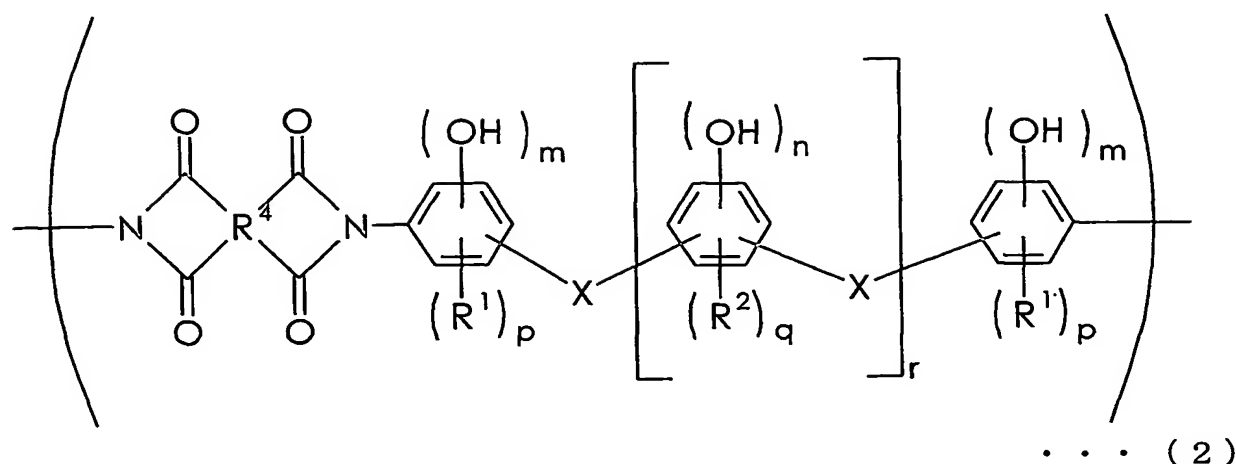


(式中、 $R^1$ および $R^2$ は同一であっても異なってもよいが、水素原子、炭素数 1 ~ 9 のアルキル基、炭素数 2 ~ 10 のアルコキシ基、または  $COOR^3$  ( $R^3$ は水素原子または炭素数 1 ~ 9 のアルキル基を示す。)  
15 であり、 $X$ は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)(C_2H_5)-$ 、または $-C(CF_3)_2-$ を示し、 $m$ および $p$ は  
 $m + p = 4$ を満たす 0 以上の整数、 $n$ および $q$ は $n + q = 4$ を満たす 0 以上の整数、 $r$ は 0 ~ 10 の何れかの整数である。) で表される化合物  
20 を挙げるができる。

したがって、本発明にかかる水酸基含有ベースポリマー (特に、(A-1) ポリイミド樹脂) の好ましい一例としては、例えば、次に示す一般式 (2)

30

5



10

(式中、 $R^1$ および $R^2$ は同一であっても異なってもよいが、水素原子、炭素数1～9のアルキル基、炭素数2～10のアルコキシ基、または $COOR^3$  ( $R^3$ は水素原子または炭素数1～9のアルキル基を示す。

15

)であり、 $X$ は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)(C_2H_5)-$ 、または $C(CF_3)_2-$ であり、 $R^4$ は芳香族テトラカルボン酸二無水和物の残基を示し、 $m$ および $p$ は $m+p=4$ を満たす0以上の整数、 $n$ および $q$ は $n+q=4$ を満たし、かつ $n$ は0以上の整数、かつ $q$ は0以上の整数、 $r$ は0～3の何れかの整数である。)

で表される繰り返し単位を少なくとも1つ含有するポリイミド樹脂（すなわち(A-1-1)フェノール性水酸基含有ポリイミド樹脂)を挙げることができる。

20

上記のような水酸基含有ポリイミド樹脂を(A)成分：ベース樹脂成分として用いれば、得られる感光性ドライフィルムレジストのアルカリ水溶液への溶解性を向上させることができる。また、上記水酸基含有ポリイミド樹脂としては、様々な種類のものを用いることが可能であるが、これら水酸基含有ポリイミド樹脂は単独で用いてもよいし、2種類以上を適宜組み合わせて用いてもよい。

なお、本発明で用いられる水酸基含有ポリイミド樹脂は、有機溶媒に溶解するものであることがより好ましい。すなわち、本発明で用いられる水酸基含有ポリイミド樹脂は、水酸基に加えて、各種有機溶媒に溶解可能な構造を有していることが好ましい。上記有機溶媒としては、特に  
5 限定しないが、N，N－ジメチルホルムアミド、N，N－ジエチルホルムアミド等のホルムアミド系溶媒、および、1，4－ジオキサン、1，3－ジオキソラン、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒等を挙げる  
ことができる。

有機溶媒に対する溶解性は、具体的には、上記各種有機溶媒100g  
10 に対して、20℃で1.0g以上の溶解性を示すことが好ましく、20℃で5.0g以上の溶解性を示すことがより好ましく、20℃で10g以上の溶解性を示すことがさらに好ましい。なお、水酸基含有ポリイミド樹脂の有機溶媒に対する溶解性が、有機溶媒100gに対して20℃  
15 で1.0g以下である場合、所望する厚みになるように感光性フィルム層を形成することが困難になる。

#### ＜水酸基含有ポリイミド樹脂の製造方法＞

上記水酸基含有ポリイミド樹脂は、その前駆体であるポリアミド酸（ポリアミック酸）から製造することができる。このポリアミド酸は、有機溶媒中でジアミンと酸二無水物とを反応させることにより合成することが  
20 できる。

具体的には、アルゴン、窒素等の不活性雰囲気中において、ジアミンを有機溶媒に溶解させる、または、スラリー状に拡散させて、ジアミン溶液を調製する。上記ポリアミド酸は、該ジアミン溶液に、酸二無水物を有機溶媒に溶解またはスラリー状に拡散させた状態、あるいは、固体

の状態で添加し反応させて製造される。

上記ジアミンと酸二無水物の反応（ポリアミド酸の合成反応）の合成条件は特に限定されるものではないが、例えば、温度条件としては、80℃以下であることが好ましく、0～50℃の範囲内がより好ましい。

5 また、反応時間としては、30分～50時間の範囲内で任意に設定すればよい。

上記ポリアミド酸の合成反応に使用する有機溶媒としては、有機極性溶媒であれば特に限定されるものではない。特に、上記有機極性溶媒としては、ポリアミド酸を溶解でき、かつ、なるべく沸点の低いものを選択  
10 択することが好ましい。

上記ジアミンと酸二無水物との反応が進行しポリアミド酸が生成することに伴って、反応液の粘度が上昇する。また、後述するように、ポリアミド酸を合成して得られるポリアミド酸溶液を、減圧下で加熱して、有機溶媒の除去とイミド化を同時に行う。そのため、上記有機極性溶媒  
15 としては、ポリアミド酸を溶解でき、かつ、なるべく沸点の低いものを選択することが工程上有利となる。

具体的な上記有機極性溶媒としては、N，N－ジメチルホルムアミド等のホルムアミド系溶媒；N，N－ジメチルアセトアミド等のアセトアミド系溶媒；N－メチル－2－ピロリドン、N－ビニル－2－ピロリドン等のピロリドン系溶媒；テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジオキソラン等のエーテル系溶媒；等を挙げることができる。これら有機極性溶媒は単独で用いてもよいし、2種類以上を適宜組み合わせ用いてもよい。  
20

また、合成するポリアミド酸の平均分子量は、1000～10000

0の範囲内であることが望ましい。平均分子量が1000未満であれば、ポリアミド酸を用いて最終的に生成されるポリイミド樹脂の分子量も低くなり、当該ポリイミド樹脂をそのまま用いても、得られる感光性フィルム層が脆くなる傾向にある。一方、平均分子量が10000を超え  
5 えると、得られるポリアミド酸溶液の粘度が高くなる傾向にあり、取扱性が低下する場合がある。

＜水酸基含有ポリイミド樹脂の原料1：ジアミン＞

上記ポリアミド酸を合成するために用いられるジアミンは、特に限定されるものではないが、後述する水系現像性を実現するために、1分子  
10 中に1つ以上の水酸基を有するジアミンを、原料の少なくとも一部として用いることが好ましい。また、耐熱性や耐薬品性の点から、1分子中に1つ以上の芳香環を有する芳香族系ジアミンを、原料の少なくとも一部として用いることがより好ましい。また、1分子中に1つ以上の水酸基を有する芳香族系ジアミンを原料の一部として用いることがさらに好  
15 ましい。これにより、得られる感光性ドライフィルムレジストに、耐熱性と水系現像性とを付与することができる。水系現像とは、詳細を後述するが、アルカリ水溶液で現像できることを示す。

本発明でポリアミド酸の合成に用いることができる好ましいジアミンとしては、前記一般式(1)に示すアミノ基含有フェノール誘導体を挙げ  
20 げることができる。本発明では、水酸基含有ポリイミド樹脂の原料（すなわち、前駆体であるポリアミド酸の原料）の一部として、上記アミノ基含有フェノール誘導体を用いることが好ましい。

さらに、本発明で用いられる上記アミノ基含有フェノール誘導体は、一般式(1)において、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>が水素原子(H)であることが特

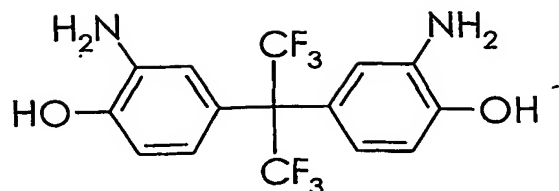
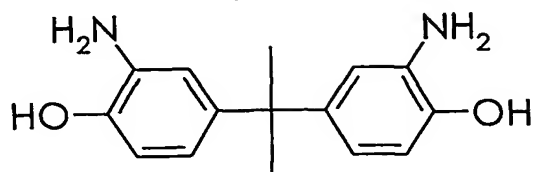
に好ましい。また、上記アミノ基含有フェノール誘導体は、一般式(1)において、 $m$ および $n$ が1または2であることが特に好ましい。さらに、上記アミノ基含有フェノール誘導体は、一般式(1)において、 $r$ が0～5の何れかの整数であることが好ましく、0～2の何れかの整数であることがより好ましい。

上記アミノ基含有フェノール誘導体のより具体的な例としては、アミノ基を含有するフェノール誘導体であれば特に限定されるものではないが、例えば、2, 2'-ジアミノビスフェノールA、2, 2'-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(2-ヒドロキシ-3-アミノ-5-メチルフェニル)メタン、2, 6-ジ{(2-ヒドロキシ-3-アミノ-5-メチルフェニル)メチル}-4-メチルフェノール、2, 6-ジ{(2-ヒドロキシ-3-アミノ-5-メチルフェニル)メチル}-4-ヒドロキシ安息香酸プロピル等の化合物を挙げることができる。これら化合物は単独で用いてもよいし、2種類以上を適宜組み合わせて用いてもよい。

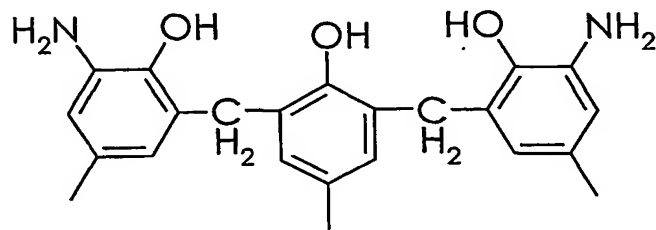
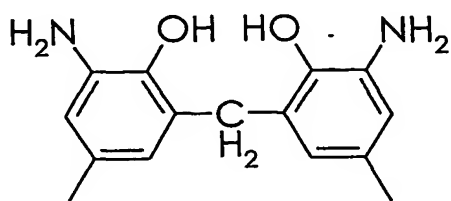
本発明で特に好ましく用いられるアミノ基含有フェノール誘導体の構造式の一例を次の化合物群として示す。もちろん、本発明はこれら各化合物に限定されるものではない。



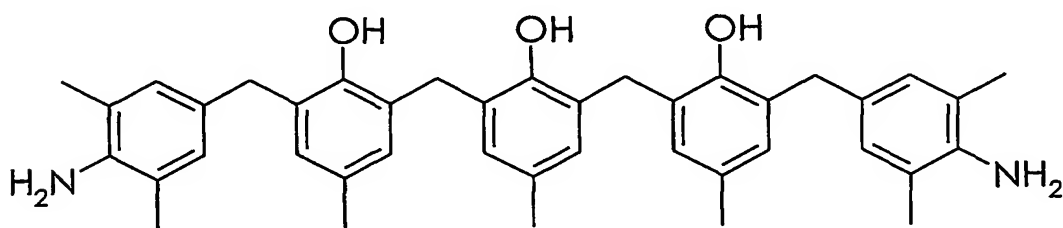
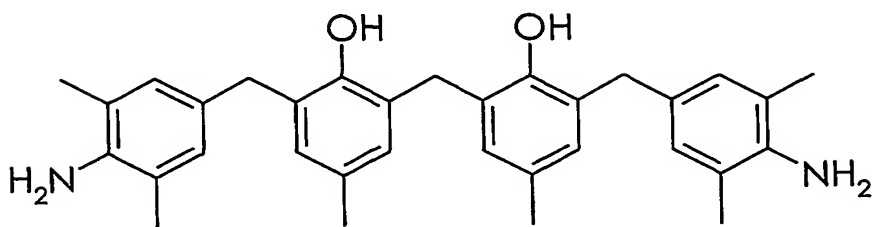
3 5



5



10



15

さらに、本発明では、上記水酸基を有するジアミン以外に他のジアミンを原料の一部として同時に用いてもよい。具体的には、例えば、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、シロキサン構造の両末端にアミノ基を含有する反応性シリコーン（以下、シリコンジアミンと称する）、[ビス(4-アミノ-3-カルボキシ)フェニル]メタン等の化合物を挙げることができるが特に限定されるものではない。このような他のジアミンは、単独で用いてもよいし、2種類以上を適宜組み合わせて用いてもよい。

<水酸基含有ポリイミド樹脂の原料2：酸二無水物>

## 36

上記ポリアミド酸を合成するために用いられる酸二無水物としては、カルボキシル基を有する酸二無水物、すなわちカルボン酸二無水物であれば特に限定されるものではないが、耐熱性を向上させる点から、芳香環を1～4個有する酸二無水物または脂環式の酸二無水物を用いることが好ましい。また、有機溶媒への溶解性が高いポリイミド樹脂を得るためには、芳香環を2個以上有する酸二無水物を少なくとも一部用いることが好ましく、芳香環を4個以上有する酸二無水物を少なくとも一部として用いることがより好ましい。

具体的な酸二無水物としては、カルボン酸二無水物であれば特に限定されないが、例えば、ブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物等の脂肪族または脂環式テトラカルボン酸二無水物、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物等の芳香族テトラカルボン酸二無水物、1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラン-1, 3-ジオン等の芳香環を有する脂肪族テトラカルボン酸二無水物等を挙げることができる。上記酸二無水物は、単独で用いてもよいし2種類以上を適宜組み合わせ用いてもよい。

上記酸二無水物のうち、特に、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジベンゾエート-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物、2, 3', 3, 4'-ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、3, 4, 4'-ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物等のように、芳香環を2個以上有する酸二無水物を一部用いることが好

ましい。

上記ジアミンと酸二無水物とを用いてポリアミド酸を合成する場合、  
上記ジアミンと酸二無水物とを、それぞれ少なくとも1種類ずつ用いて  
反応を行えばよい。すなわち、例えば、アミノ基含有フェノール誘導体  
5 (水酸基を含有するジアミン) を少なくとも一部として含むジアミン成分と、  
上記酸二無水物とを用いて、上述したように、有機溶媒中で重合  
反応を行うことにより、水酸基を分子鎖中に1つ以上含有するポリアミ  
ド酸を得ることができる。

このとき、1種のジアミンと1種の酸二無水物が実質上等モルであれ  
10 ば、酸二無水物成分1種およびジアミン成分1種のポリアミド酸になる。  
また、2種以上の酸二無水物成分および2種以上のジアミン成分を用  
いる場合、複数のジアミン成分全量のモル比と複数の酸二無水物成分全  
量のモル比とを、実質上等モルに調整しておけば、ポリアミド酸共重合  
体を任意に得ることもできる。

#### 15 <ポリアミド酸のイミド化>

本発明で用いられる水酸基含有ポリイミド樹脂は、上述したようにし  
て合成されるポリアミド酸をイミド化することにより得られる。このイ  
ミド化は、ポリアミド酸を脱水閉環することによって行われる。この脱  
水閉環は、例えば、共沸溶媒を用いた共沸法、熱的手法または化学的手  
20 法によって行うことができる。

共沸溶媒を用いた共沸法は、具体的には、ポリアミド酸溶液にトルエ  
ン・キシレン等の共沸溶媒を加え共沸により水を積極的に系外へ除去す  
ればよい。

熱的手法による脱水閉環は、ポリアミド酸溶液を加熱して行えばよい

。あるいは、ガラス板、金属板、PET（ポリエチレンテレフタレート）等のフィルム状支持体に、ポリアミド酸溶液を流延または塗布した後、80℃～300℃の範囲内で熱処理を行えばよい。さらに、フッ素系樹脂によるコーティング等の離型処理を施した容器に直接ポリアミド酸溶液を入れ、減圧下で加熱乾燥することによって、ポリアミド酸の脱水閉環を行うこともできる。このような熱的手法によるポリアミド酸の脱水閉環により、ポリイミド樹脂を得ることができる。

なお、上記各処理の加熱時間は、脱水閉環を行うポリアミド酸溶液の処理量や加熱温度により異なるが、一般的には、処理温度が最高温度に達してから1分～5時間の範囲で行うことが好ましい。

一方、化学的手法による脱水閉環は、上記ポリアミド酸溶液に、脱水剤と、必要に応じて触媒として、触媒量の第3級アミンとを加えて、加熱処理（イミド化）を行えばよい。なお、この加熱処理は、上記の熱的手法にて行った加熱処理を指すものとする。これにより、ポリイミド樹脂を得ることができる。

化学的手法にて用いた上記脱水剤としては、一般的には、無水酢酸、無水プロピオン酸等の酸無水物が用いられるが特に限定されるものではない。また、上記第3級アミンとしては、ピリジン、イソキノリン、トリエチルアミン、トリメチルアミン、イミダゾール、ピコリン等を用いればよいが、これら化合物に特に限定されるものではない。

なお、本発明で用いられるポリイミド樹脂は、フェノール性水酸基を有するため、脱水剤として加える酸無水物と水酸基との反応が考えられる。それゆえ、用いる酸無水物は化学量論的にイミド化に必要な最低限の量にすることが好ましい。

上記のようにして得られた水酸基含有ポリイミド樹脂に、さらに反応性・硬化性を付与するためには、可溶性ポリイミドに反応可能なエポキシ基を有する化合物を用いて、各種の官能基を導入すればよい。ここで、エポキシ基を有する化合物は、光重合性基および／または熱重合性官能基として、エポキシ基、炭素間三重結合、および炭素間二重結合から選ばれる官能基を二つ以上有してなる化合物である。

したがって、上記水酸基含有ポリイミド樹脂に反応性や硬化性を付与するために導入される官能基は、エポキシ基、炭素間三重結合、および炭素間二重結合から選ばれる少なくとも2つの官能基であって、光重合性基および／または熱重合性官能基となるものである。このようにして得られた上記光重合性基および／または熱重合性官能基を導入されてなる水酸基含有ポリイミド樹脂は、良好な硬化性や接着性を有している。

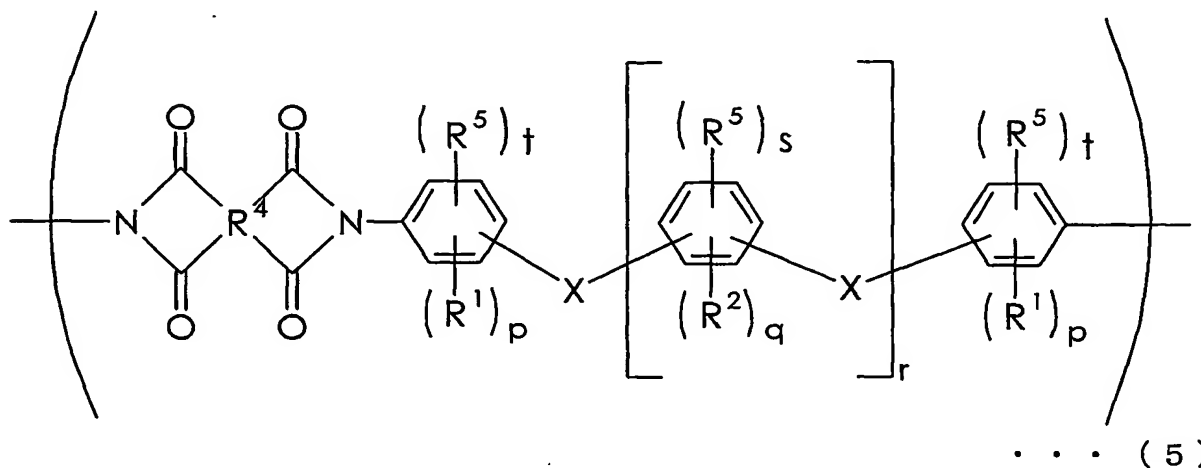
また、プリント基板やパターン回路との接着性や接着時の加工性を向上するために、上記水酸基含有ポリイミド樹脂に加えて他の樹脂を併用してもよい。このような樹脂としては特に限定されるものではないが、例えば、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、シアナートエステル樹脂、ビスマレイミド樹脂、ビスアリルナジイミド樹脂、フェノール樹脂等の熱硬化性樹脂；ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリカーボネート等の熱可塑性樹脂；等を挙げることができる。これら樹脂は、水酸基含有ポリイミドと組み合わせる場合には、単独で用いてもよいし、2種類以上を適宜組み合わせ用いてもよい。

#### (I-2) (A-1-2) 感光性ポリイミド樹脂

本発明においては、(A) ベース樹脂成分の第2の例として、水酸基含有ポリイミド樹脂のうちの(A-1-2) 感光性ポリイミド樹脂を挙

げることができる。この(A-1-2)感光性ポリイミド樹脂は、水酸基含有ポリイミド樹脂中の水酸基に炭素-炭素二重結合を有する化合物を反応させて得られるものであり、水酸基が残存しているものである。この感光性ポリイミド樹脂は、共有結合により感光性基を導入しているため、露光部の硬化性が優れている。さらに、すでにイミド化されているため、高温でのポストベークを必要とせず、また、イミド化時に閉環による脱水反応に伴う体積収縮も少ないため、優れた解像度を得ることができる。

上記(A-1-2)感光性ポリイミド樹脂は、具体的には、次に示す一般式(5)



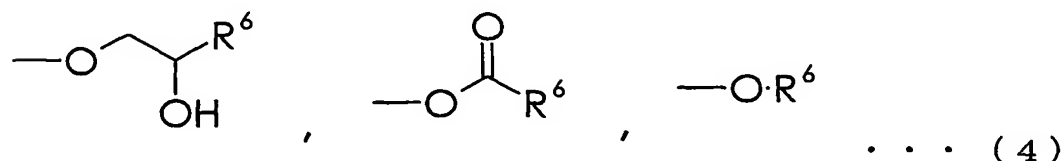
(式中、 $R^1$ および $R^2$ は同一であっても異なってもよいが、水素原子、炭素数1~9のアルキル基、炭素数2~10のアルコキシ基、または $COOR^3$ ( $R^3$ は水素原子または炭素数1~9のアルキル基を示す。)であり、 $X$ は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)(C_2H_5)-$ 、または $-C(CF_3)_2-$ であり、 $R^5$ は芳香族テトラカルボン酸二無水和物の残基を示し、 $R^5$ は同一であっても異なってもよいが、 $-OH$ 、または構造中に炭素-炭素二重結合を含む不

## 41

飽和有機基であるとともに、全ての $R^5$ には $-OH$ および上記不飽和有機基の双方が含まれ、かつ、一方の基が少なくとも1個以上含まれており、 $t$ および $p$ は $t + p = 4$ を満たす0以上の整数、 $s$ および $q$ は $s + q = 4$ を満たす0以上の整数、 $r$ は0～10の何れかの整数である。)

5 で表される繰り返し単位を少なくとも1つ以上含む構造を有している。

なお、上記 $R^5$ に含まれる不飽和有機基は、次に示す群(4)



10 (式中、 $R^6$ は、炭素-炭素二重結合を含む1価の有機基である。)

から選ばれる有機基である。

上記(A-1-2)感光性ポリイミド樹脂は、基本的に、前記(A-1-1)フェノール性水酸基含有ポリイミド樹脂と同様の構成を有しているが、その分子中にフェノール性水酸基を少なくとも1個以上、および炭素-炭素二重結合を有する感光性基を少なくとも1個以上含んでい  
15 る。そのため、アルカリ水溶液への溶解性、および硬化性をより一層向上させることができる。

上記(A-1-2)感光性ポリイミド樹脂の重量平均分子量は、前記水酸基含有ベースポリマーの項で説明した範囲内であればよいが、特に  
20 、5000～200000の範囲内であることが好ましく、10000～100000の範囲内であることがより好ましい。重量平均分子量が5000未満であると、得られる感光性ドライフィルムレジストにベタツキが生じやすく、さらに硬化後のフィルムの耐屈曲性に劣るという傾向がある。一方、重量平均分子量が200000を超えると、(A-1

## 42

ー 2) 感光性ポリイミド樹脂を有機溶媒溶液として調製したときにその粘度が高くなりすぎるため、取扱性が低下する傾向にある。また、得られた感光性ドライフィルムレジストの現像性が低下する場合もある。なお、水酸基当量は、水酸基含有ベースポリマーの項で説明した範囲内であればよい。

上記 (A-1-2) 感光性ポリイミド樹脂の合成方法は特に限定されるものではないが、具体的には、例えば、水酸基含有ポリイミド樹脂に対して、炭素-炭素二重結合を有する化合物を反応させることにより合成することができる。

＜水酸基含有ポリイミド樹脂の水酸基に対する感光性基の導入＞

水酸基含有ベースポリマーの一つとして用いられる上記 (A-1-2) 感光性ポリイミド樹脂は、上記のようにして得られた水酸基含有ポリイミド樹脂に、さらに感光性を付与するために、炭素-炭素二重結合を有する化合物を反応させることによって合成される。炭素-炭素二重結合を有する化合物は、水酸基含有ポリイミド樹脂中のフェノール性水酸基と反応するものであれば特に限定されるものではないが、炭素-炭素二重結合を有するエポキシ化合物、(メタ)アクリル酸無水物、及び臭化アリル等のハロゲン化アリルが挙げられる。

例えば、水酸基含有ポリイミド樹脂と炭素-炭素二重結合を有するエポキシ化合物 (以下、説明の便宜上、二重結合エポキシ樹脂と称する) を反応させる場合は、不活性溶媒中、ピリジン、トリエチルアミン等の有機塩基存在下、水酸基含有ポリイミド樹脂と二重結合エポキシ化合物とを反応させる方法を例示することができる。これにより目的とする (A-1-2) 感光性ポリイミド樹脂を得ることができる。



## 43

上記反応温度は、エポキシ基と水酸基が反応する温度範囲内、すなわち40℃以上130℃以下の温度範囲で行うことが好ましい。この温度範囲中でも、特に炭素－炭素二重結合が熱により重合等の反応を起こさない程度の温度で反応させることが望ましい。具体的に、40℃以上100℃以下の温度範囲がより好ましく、50℃以上80℃以下の温度範囲がさらに好ましい。また、反応時間は適宜選択することができ、特に限定されるものではないが、一般的には1時間程度から20時間程度である。

上記反応により得られる(A-1-2)感光性ポリイミド樹脂は、目的に応じた状態で用いればよい。例えば、反応終了後の反応溶液をそのまま用いても良いし、メタノール等のアルコール溶媒中にて沈殿させることにより精製して用いてもよい。さらには、必要に応じてアルコール溶媒にて洗浄を行ってもよい。

上記二重結合エポキシ化合物としては、エポキシ基と炭素－炭素二重結合とを同一分子内に有する化合物であれば特に限定されるものではないが、具体的には例えば、アクリル酸グリシジル（グリシジルアクリレート）、メタクリル酸グリシジル（グリシジルメタクリレート）、アリルグリシジルエーテル、グリシジルビニルエーテル等を挙げることができる。これらの中でも、安価で容易に入手でき、また良好な反応性を有する点から、メタクリル酸グリシジルが特に好ましい。

また、水酸基含有ポリイミド樹脂と（メタ）アクリル酸無水物とを反応させる場合は、不活性溶媒中、ピリジン、トリエチルアミン等の有機塩基存在下、水酸基含有ポリイミド樹脂中の水酸基を（メタ）アクリル酸無水物と縮合させる方法を例示することができる。これにより、目的

とする（A-1-2）感光性ポリイミド樹脂を得ることができる。

上記反応温度は、水酸基含有ポリイミド樹脂中の水酸基のアシル化が可能な温度範囲で行うことが好ましい。具体的には、0℃以上100℃以下の温度範囲で行うことが好ましい。この温度範囲中でも、特に、炭素-炭素二重結合が熱により重合等の反応を起こさない程度の温度で反応させることが望ましい。具体的には、10℃以上100℃以下の温度範囲がより好ましく、20℃以上80℃以下の温度範囲がさらに好ましい。また、反応時間は適宜選択することができ、特に限定されるものではないが、一般的には1時間程度から20時間程度である。

上記反応により得られる反応溶液は、メタノール等のアルコール溶媒中にて沈殿させることにより精製することが好ましい。これにより、反応によって生成する（メタ）アクリル酸を除去することができる。なお、必要に応じてアルコール溶媒にて洗浄を行ってもよい。

また、水酸基含有ポリイミド樹脂とハロゲン化アリルとを反応させる場合は、不活性溶媒中、ピリジン、トリエチルアミン等の有機塩基存在下、水酸基を含有するポリイミド樹脂とハロゲン化アリルとを反応させる方法を例示することができる。これにより、目的とする（A-1-2）感光性ポリイミド樹脂を得ることができる。

上記反応温度は、反応可能な0℃以上100℃以下の温度範囲で行うことが好ましい。この温度範囲中でも、特に、炭素-炭素二重結合が熱により重合等の反応を起こさない程度の温度で反応させることが望ましい。具体的には、0℃以上80℃以下の温度範囲がより好ましく、20℃以上50℃以下の温度範囲がさらに好ましい。また、反応時間は適宜選択することができ、特に限定されるものではないが、一般的には1時

間程度から20時間程度である。

上記反応により得られる反応溶液は、メタノール等のアルコール溶媒中にて沈殿させることにより精製することが好ましい。なお、必要に応じてアルコール溶媒にて洗浄を行ってもよい。

5      上述した何れの化合物との反応においても、感光性基を導入した後に、アルカリ水溶液への現像性を維持するために、(A-1-2) 感光性ポリイミド樹脂中の水酸基を残しておくことが非常に好ましい。したがって、(A-1-2) 感光性ポリイミド樹脂は、(A-1) 水酸基含有ポリイミド樹脂に含めることができる。

10      ここで、(A-1-2) 感光性ポリイミド樹脂中の水酸基を残すためには、構造中の水酸基を全て反応させるのではなく、水酸基が残るように、反応させる炭素-炭素二重結合を有する化合物の当量数を調整すればよい。具体的には、反応後の感光性ポリイミド樹脂の水酸基当量が10000以下になるように調整することが好ましい。

15      また、上述した何れの化合物との反応においても、反応中に炭素-炭素二重結合が重合を起こすことを防止するために、重合禁止剤を加えることが好ましい。重合禁止剤としては、特に限定されるものではないが、具体的には、例えば、p-メトキシフェノール等のヒドロキノン誘導体、フェノチアジン、N-ニトロヒドロキシルアミン塩類を挙げるこ  
20      とができる。

#### (I-3) (A-1-3) 可溶性ポリイミド樹脂

本発明においては、(A) ベース樹脂成分の第3の例として、(A-1-3) 重合性官能基を含有し、かつ、ヒドロキシ系親水性基（カルボキシル基および／または水酸基）を含有する可溶性ポリイミド樹脂を挙

げることができる。この（A-1-3）可溶性ポリイミド樹脂は、特に、（D）貯蔵安定用添加剤を含み、貯蔵安定性に優れる感光性樹脂組成物の（A）ベース樹脂成分として好適に用いることができる。

上記（A-1-3）可溶性ポリイミド樹脂における「可溶性」とは、  
5 有機溶媒に溶解する物性であれば特に限定されるものではないが、より具体的には、当該可溶性ポリイミド樹脂が有機溶媒100gに対して、20℃で1.0g以上の溶解性を示すことが好ましく、20℃で5.0g以上の溶解性を示すことがより好ましく、20℃で10g以上の溶解性を示すことがさらに好ましい。有機溶媒100gに対する20℃での  
10 溶解性が1.0g未満であると、所望の厚みで感光性ドライフィルムレジストフィルムを形成することが困難になる場合がある。

上記有機溶媒としては、特に限定されるものではないが、具体的には、例えば、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジエチルホルムアミド等のホルムアミド系溶媒；1，4-ジオキサン、1，3-ジオキソ  
15 ラン、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒；等を挙げることができる。

特に、上記（A-1-3）可溶性ポリイミド樹脂においては、ある程度の厚みの感光性ドライフィルムレジストを得るために、テトラヒドロ  
20 フラン100gに対して、20℃で1.0g以上の溶解性を示すことが好ましい。

さらに、上記（A-1-3）可溶性ポリイミド樹脂の重量平均分子量は、前記水酸基含有ベースポリマーの項で説明した範囲内であればよいが、特に、その下限値が5000以上であることが好ましく、10000以上であることがより好ましい。一方、重量平均分子量の上限値は、

100000以下であることが好ましく、80000以下であることがより好ましく、50000以下であることが特に好ましい。

上記重量平均分子量が5000未満であると、得られる感光性ドライフィルムレジストにベタツキが生じやすくフィルムの取扱性が低下するとともに、硬化後のフィルムの耐屈曲性に劣るという傾向がある。一方、重量平均分子量が100000を超えると、可溶性ポリイミド樹脂の有機溶媒溶液（ワニス）の粘度が高くなるため、ワニスの取扱性が低下する。また、得られる感光性ドライフィルムレジストの現像性が低下する傾向にもある。

上記（A-1-3）可溶性ポリイミド樹脂の合成方法は特に限定されるものではないが、具体的には、例えば、ヒドロキシ系親水性を含有する可溶性ポリイミド樹脂を合成し、それを変性することにより合成することができる。そこで、まず、ヒドロキシ系親水性を含有する可溶性ポリイミド樹脂の製造方法について説明し、さらに変性方法について説明する。なお、ヒドロキシ系親水性を含有する可溶性ポリイミド樹脂を、説明の便宜上、必要に応じて、前駆可溶性ポリイミド樹脂と称する。

#### ＜ヒドロキシ系親水性を含有する可溶性ポリイミド樹脂＞

上記前駆可溶性ポリイミド樹脂は、前記（A-1）水酸基含有ポリイミド樹脂や、（A-1-2）感光性ポリイミド樹脂の前駆体である水酸基含有ポリイミド樹脂と同じく、その前駆体であるポリアミド酸から得ることができる。このポリアミド酸は、有機溶媒中でジアミンと酸二無水物とを反応させることにより合成される。

具体的には、アルゴン、窒素等の不活性雰囲気中において、ジアミンを有機溶媒に溶解させる、または、スラリー状に拡散させて、ジアミン

溶液を調製する。上記ポリアミド酸は、該ジアミン溶液に、酸二無水物を有機溶媒に溶解またはスラリー状に拡散させた状態、あるいは、固体の状態に添加し反応させて製造される。

上記ジアミンと酸二無水物の反応（ポリアミド酸の合成反応）の合成条件は特に限定されるものではないが、例えば、温度条件としては、反応溶液の急激な粘度上昇を抑える点から、80℃以下であることが好ましく、0～50℃の範囲内がより好ましい。また、反応時間としては、30分～50時間の範囲内で任意に設定すればよい。

上記ポリアミド酸の合成反応に使用する有機溶媒としては、有機極性溶媒であれば特に限定されるものではない。特に、上記有機極性溶媒としては、ポリアミド酸を溶解でき、かつ、なるべく沸点の低いものを選択することが好ましい。

上記ジアミンと酸二無水物との反応が進行しポリアミド酸が生成することに伴って、反応液の粘度が上昇する。また、後述するように、ポリアミド酸を合成して得られるポリアミド酸溶液を、減圧下で加熱して、有機溶媒の除去とイミド化を同時に行う。そのため、上記有機極性溶媒としては、ポリアミド酸を溶解でき、かつ、なるべく沸点の低いものを選択することが工程上有利となる。

具体的な上記有機極性溶媒としては、N，N-ジメチルホルムアミド等のホルムアミド系溶媒；N，N-ジメチルアセトアミド等のアセトアミド系溶媒；N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドン等のピロリドン系溶媒；テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジオキソラン等のエーテル系溶媒；等を挙げることができる。これら有機極性溶媒は単独で用いてもよいし、2種類以上を適宜組み合わせ用いてもよ

い。

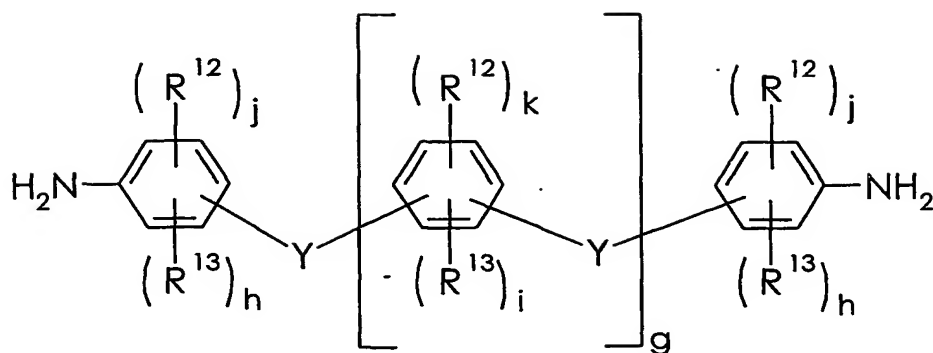
また、合成するポリアミド酸の平均分子量は、1000～100000の範囲内であることが望ましい。平均分子量が1000未満であれば、ポリアミド酸を用いて最終的に生成されるポリイミド樹脂の分子量も低くなり、当該ポリイミド樹脂をそのまま用いても、得られる感光性フィルム層が脆くなる傾向にある。一方、平均分子量が100000を超えると、得られるポリアミド酸溶液の粘度が高くなる傾向にあり、取扱性が低下する場合がある。

#### <水酸基含有ポリイミド樹脂の原料1：ジアミン>

上記ポリアミド酸を合成するために用いられるジアミンは、特に限定されるものではないが、水系現像性を実現するために、1分子中に1つ以上のヒドロキシ系親水性基を有するジアミンを、原料の少なくとも一部として用いることが好ましい。また、耐熱性や耐薬品性の点から、前記(A-1)水酸基含有ポリイミド樹脂と同様に、1分子中に1つ以上の芳香環を有する芳香族系ジアミンを、原料の少なくとも一部として用いることがより好ましい。また、1分子中に1つ以上の水酸基を有する芳香族系ジアミンを原料の一部として用いることがさらに好ましい。これにより、得られる感光性ドライフィルムレジストに、耐熱性と水系現像性とを付与することができる。水系現像とは、詳細を後述するが、アルカリ水溶液で現像できることを示す。

本発明において、上記ポリアミド酸の合成に用いられる好ましいジアミンとしては、1分子中に1つ以上のヒドロキシ系親水性基を含有する芳香族系ジアミンであれば特に限定されるものではないが、特に、次に示す一般式(8)

50



... (8)

(式中、 $R^{12}$ は水酸基またはカルボキシル基であり、 $R^{13}$ は水素原子、炭素数1～9のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、または $-COOR^3$  ( $R^3$ は水素原子または炭素数1～9のアルキル基を示す。))

であり、 $Y$ は $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-$  (単結合)、 $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、または $-C(CF_3)_2-$ を示し、 $j$ および $h$ は、各々  $j + h = 4$  を満たす0以上の整数、 $k$ および $i$ は、各々  $k + i = 4$  を満たす0以上の整数、 $g$ は0～10の整数である。)

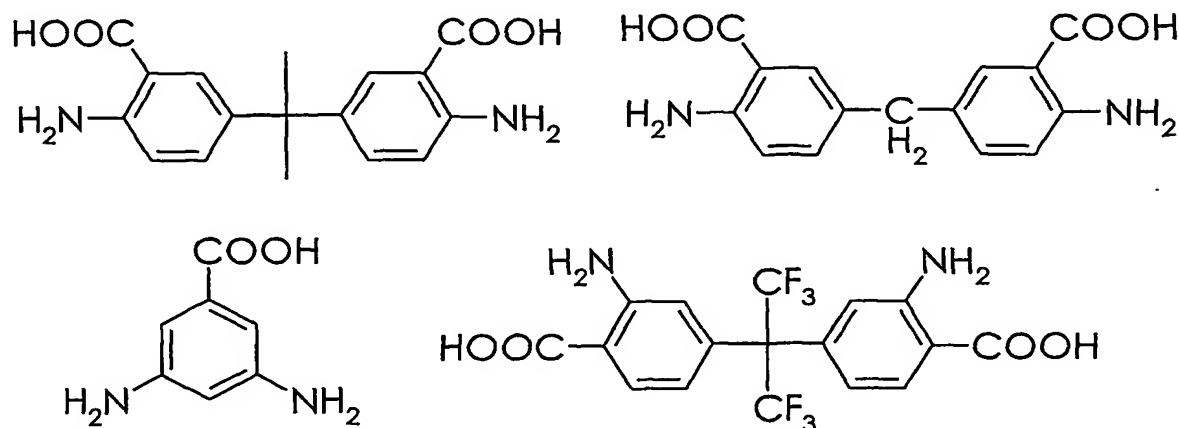
で表される芳香族系ジアミンを用いることが好ましい。

上記芳香族系ジアミンのうち、カルボキシル基を含有する芳香族系ジアミンとしては、具体的には、例えば、3, 5-ジアミノ安息香酸等のジアミノ安息香酸；3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジカルボキシビフェニル、4, 4'-ジアミノ-2, 2', 5, 5'-テトラカルボキシビフェニル等のカルボキシビフェニル化合物類；4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジカルボキシジフェニルメタン、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジカルボキシジフェニルメタン等のカルボキシジフェニルアルカン類；4, 4'-ジアミノ-2, 2', 5, 5'-テトラカルボキシジフェニルエーテル等のカルボキシジフェニルエーテル化合物；3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジカルボキシジフェニルスルホン等のジフェニ



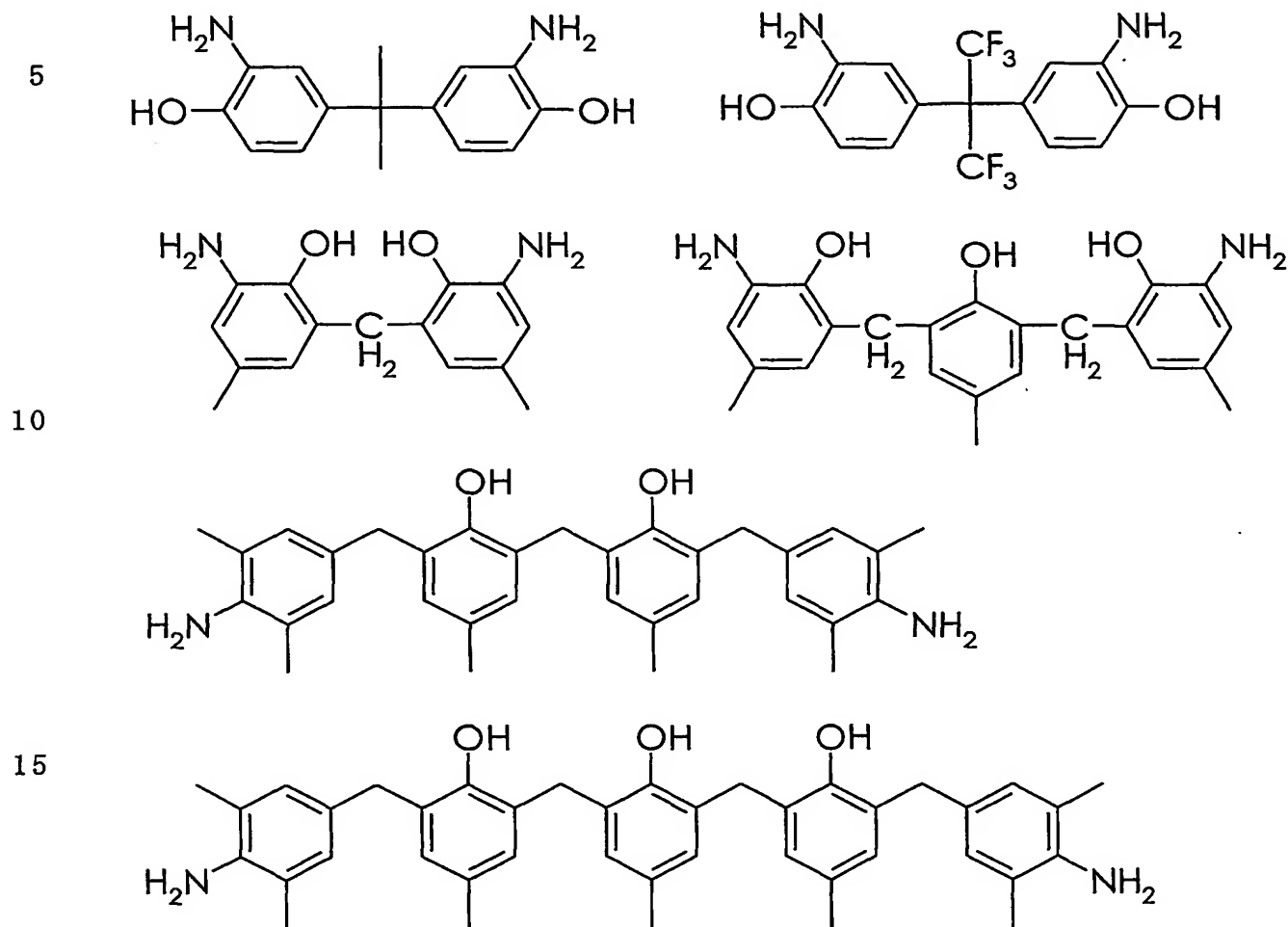
ルスルホン化合物；2，2-ビス〔4-（4-アミノ-3-カルボキシフェニル）フェニル〕プロパン等のビス（ヒドロキシフェノキシ）ビフェニル化合物；2，2-ビス〔4-（4-アミノ-3-カルボキシフェノキシ）フェニル〕スルホン等のビス〔（-カルボキシフェノキシ）フェニル〕スルホン化合物等を挙げることができる。

カルボキシル基を含有する芳香族系ジアミンとして、本発明で特に好ましく用いられる化合物の構造式の一例を次の化合物群として示す。もちろん、本発明はこれら各化合物に限定されるものではない。



また、上記芳香族系ジアミンのうち、水酸基を含有する芳香族系ジアミンとしては、特に限定されるものではないが、具体的には、例えば、2，2'-ジアミノビスフェノールA、2，2'-ビス（3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン、ビス（2-ヒドロキシ-3-アミノ-5-メチルフェニル）メタン、2，6-ジ〔（2-ヒドロキシ-3-アミノ-5-メチルフェニル）メチル〕-4-メチルフェノール、2，6-ジ〔（2-ヒドロキシ-3-アミノ-5-メチルフェニル）メチル〕-4-ヒドロキシ安息香酸プロピル等の化合物を挙げることができる。

水酸基を含有する芳香族系ジアミンとして、本発明で特に好ましく用いられる化合物の構造式の一例を次の化合物群として示す。もちろん、本発明はこれら各化合物に限定されるものではない。



さらに、本発明では、上記ヒドロキシ系親水性基を含有する芳香族系  
 20 ジアミン以外に他のジアミンを原料の一部として同時に用いてもよい。  
 具体的には、例えば、ビス〔4-（3-アミノフェノキシ）フェニル〕  
 スルホン、シロキサン構造の両末端にアミノ基を含有する反応性シリコ  
 ーン（シリコンジアミン）、〔ビス（4-アミノ-3-カルボキシ）フェ  
 ニル〕メタン等の化合物を挙げることができるが特に限定されるもの

ではない。特に、フィルムの弾性率を下げることができるという点から、シリコンジアミンを使用することが好ましい。このような他のジアミンは、単独で用いてもよいし、2種類以上を適宜組み合わせて用いてもよい。

5      <水酸基含有ポリイミド樹脂の原料2：酸二無水物>

上記ポリアミド酸を合成するために用いられる酸二無水物としては、カルボキシル基を有する酸二無水物、すなわちカルボン酸二無水物であれば特に限定されるものではないが、耐熱性を向上させる点から、芳香環を1～4個有する酸二無水物または脂環式の酸二無水物を用いることが好ましい。また、有機溶媒への溶解性が高いポリイミド樹脂を得るためには、芳香環を2個以上有する酸二無水物を少なくとも一部用いることが好ましく、芳香環を4個以上有する酸二無水物を少なくとも一部として用いることがより好ましい。

具体的な酸二無水物としては、カルボン酸二無水物であれば特に限定  
15      されないが、例えば、ブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物等の脂肪族または脂環式テトラカルボン酸二無水物、ピロメリット酸二無水物、オキシジフタル酸二無水物、ビフェニル-2, 5, 3', 5'-テトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、  
20      3, 3', 4, 4'-ビフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物等の芳香族テトラカルボン酸二無水物、1, 3, 3a, 4, 5, 9b-(ヘキサヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル-ナフト[1, 2-c]フラン-1, 3-ジオン)等の芳香環を有する脂肪族テトラカルボン酸二無水物等を挙げるができる。上記酸二無水物は、単独で用いて

もよいし2種類以上を適宜組み合わせ用いてもよい。

上記酸二無水物のうち、特に、芳香環を2個以上有する酸二無水物を一部用いることが好ましい。これにより、耐熱性を良好なものとすることができる。このような芳香環を2個以上有する酸二無水物としては、  
5 具体的には、例えば、(2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジベンゾエート)-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物、2, 3', 3, 4'-ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物等を挙げるることができる。

10 上記ジアミンと酸二無水物とを用いてポリアミド酸を合成する場合、上記ジアミンと酸二無水物とを、それぞれ少なくとも1種類ずつ用いて反応を行えばよい。すなわち、例えば、ヒドロキシ系親水性基を含有するジアミンを少なくとも一部として含むジアミン成分と、上記酸二無水物とを用いて、上述したように、有機溶媒中で重合反応を行うことにより、  
15 ヒドロキシ系親水性基を分子鎖中に1つ以上含有するポリアミド酸を得ることができる。

このとき、1種のジアミンと1種の酸二無水物が実質上等モルであれば、酸二無水物成分1種およびジアミン成分1種のポリアミド酸になる。また、2種以上の酸二無水物成分および2種以上のジアミン成分を用  
20 いる場合、複数のジアミン成分全量のモル比と複数の酸二無水物成分全量のモル比とを、実質上等モルに調整しておけば、ポリアミド酸共重合体を任意に得ることもできる。

#### ＜ポリアミド酸のイミド化＞

本発明で用いられる水酸基含有ポリイミド樹脂は、上述したようにし

て合成されるポリアミド酸をイミド化することにより得られる。このイミド化は、ポリアミド酸を脱水閉環することによって行われる。この脱水閉環は、例えば、共沸溶媒を用いた共沸法、熱的手法または化学的手法によって行うことができる。

- 5       共沸溶媒を用いた共沸法は、具体的には、ポリアミド酸溶液にトルエン・キシレン等の共沸溶媒を加え共沸により水を積極的に系外へ除去すればよい。

熱的手法による脱水閉環は、ポリアミド酸溶液を加熱して行えばよい。あるいは、ガラス板、金属板、PET（ポリエチレンテレフタレート）等のフィルム状支持体に、ポリアミド酸溶液を流延または塗布した後、80℃～300℃の範囲内で熱処理を行えばよい。さらに、フッ素系樹脂によるコーティング等の離型処理を施した容器に直接ポリアミド酸溶液を入れ、減圧下で加熱乾燥することによって、ポリアミド酸の脱水閉環を行うこともできる。このような熱的手法によるポリアミド酸の脱水閉環により、ポリイミド樹脂を得ることができる。

なお、上記各処理の加熱時間は、脱水閉環を行うポリアミド酸溶液の処理量や加熱温度により異なるが、一般的には、処理温度が最高温度に達してから1分～5時間の範囲で行うことが好ましい。

一方、化学的手法による脱水閉環は、上記ポリアミド酸溶液に、脱水剤と、必要に応じて触媒として、触媒量の第3級アミンとを加えて、加熱処理（イミド化）を行えばよい。なお、この加熱処理は、上記の熱的手法にて行った加熱処理を指すものとする。これにより、ポリイミド樹脂を得ることができる。

化学的手法にて用いた上記脱水剤としては、一般的には、無水酢酸、

無水プロピオン酸等の酸無水物が用いられるが特に限定されるものではない。また、上記第3級アミンとしては、ピリジン、イソキノリン、トリエチルアミン、トリメチルアミン、イミダゾール、ピコリン等を用いればよいが、これら化合物に特に限定されるものではない。

- 5       なお、本発明で用いられるポリイミド樹脂は、フェノール性水酸基を有する場合には、脱水剤として加える酸無水物と水酸基との反応が考えられる。それゆえ、用いる酸無水物は化学量論的にイミド化に必要な最低限の量にすることが好ましい。

- 10       上記のようにして得られた前駆可溶性ポリイミド樹脂のうち、カルボキシル基を含有する前駆可溶性ポリイミド樹脂は、カルボキシル基1個あたりの重量平均分子量（以下、カルボキシル基当量と称する）が、5000以下であることが好ましく、3000以下であることがより好ましく、1000以下であることが最も好ましい。また、水酸基を含有する前駆可溶性ポリイミド樹脂は、水酸基1個あたりの重量平均分子量（  
15       水酸基当量）は、5000以下であることが好ましく、3000以下であることがより好ましく、1000以下であることが最も好ましい。

- 20       カルボキシル基当量または水酸基当量が5000を超えると、最終的に得られる（A-1-3）可溶性ポリイミド樹脂を用いて感光性ドライフィルムレジストを製造したときに、当該感光性ドライフィルムレジストの水系現像が困難になる傾向がある。上記前駆可溶性ポリイミド樹脂のカルボキシル基当量または水酸基当量は、当該前駆可溶性ポリイミド樹脂の原料の分子量および仕込み量の重量比から計算して求めることが可能である。

＜前駆可溶性ポリイミド樹脂の変性＞

上記（A）ベース樹脂成分として用いられる（A-1-3）可溶性ポリイミド樹脂は、後述する露光処理において、（A-1-3）可溶性ポリイミド樹脂と（B）（メタ）アクリル系化合物とを架橋反応させるため、あるいは、（A-1-3）可溶性ポリイミド分子同士を架橋反応させるために、重合性官能基を含有する。この重合性官能基は、上述した前駆可溶性ポリイミド樹脂を、当該重合性官能基を有する化合物と反応させて変性することにより合成することができる。

上記重合性官能基としては、特に限定されるものではないが、原料の入手容易性および反応性の点から、ビニル基、アクリル基、メタクリル基からなる群より選ばれる少なくとも1種以上の官能基であることが好ましい。もちろん、本発明で用いられる（A-1-3）可溶性ポリイミド樹脂は、上記官能基以外の炭素-炭素間不飽和結合を有する官能基を含有していてもよい。

上記変性方法は特に限定されるものではないが、重合性官能基を有する化合物としては、上記重合性官能基に加えて、前駆可溶性ポリイミド樹脂に含まれる水酸基および／またはカルボキシル基と反応可能な官能基を含んでいればよい。具体的には、例えば、1分子中にエポキシ基を有し、かつ、ビニル基、アクリル基、メタクリル基からなる群より選ばれる少なくとも1種以上の官能基を有する化合物を用いることができる。このような化合物としては、特に限定されるものではないが、具体的には、例えば、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、グリシジルビニルエーテル、アリルグリシジルエーテル等を挙げることができる。

また、ビニル基、アクリル基、メタクリル基以外の炭素間不飽和結合

を有する化合物としては、具体的には、例えば、1分子中にエポキシ基および炭素間三重結合を有する化合物を挙げることができる。このような化合物としては、特に限定されるものではないが、具体的には、例えば、プロパルギルグリシジルエーテル、グリシジルプロピオネート、エチニルグリシジルエーテル等を挙げることができる。

このようにして得られる（A-1-3）可溶性ポリイミド樹脂は、良好な硬化性や接着性を有している。

#### （I-4）水酸基含有ポリアミド樹脂

本発明では、上記水酸基含有ベースポリマーとして、水酸基含有ポリイミド樹脂に代えて、水酸基を含有するポリアミド樹脂（水酸基含有ポリアミド樹脂と称する）を用いることもできる。水酸基含有ポリアミド樹脂を用いることで、耐加水分解性に優れた感光性ドライフィルムレジストを得ることができるとともに、構造中に水酸基を含有することで、水系現像性を実現することが可能になる。

上記水酸基含有ポリアミド樹脂としては特に限定されるものではない。これら水酸基含有ポリアミド樹脂は単独で用いてもよいし、2種類以上を適宜組み合わせて用いてもよい。さらに、本発明では、水酸基含有ベースポリマーとして、水酸基含有ポリイミド樹脂と水酸基含有ポリアミド樹脂とを併用してもよい。

#### （I-5）（A-3）感光性イミド（メタ）アクリルシロキサンオリゴマー

本発明では、（A）ベース樹脂成分として、上述したベースポリマーに代えて、（A-3）感光性イミド（メタ）アクリルシロキサンオリゴマーを用いることができる。この（A-3）感光性イミド（メタ）アクリルシロキサンオリゴマー



リルシロキサンオリゴマーは、イミド構造 ( $-N(CO)_2-$ )、シロキサン (シリコーン) 構造 ( $-SiO-$ ) および (メタ) アクリル構造 ( $-CH_2=CR^{14}(COO-)$ )、ただし、 $R^{14}$  は水素原子またはメチル基) を含んでいるとともに、一般的なポリイミドのポリマーよりも重合度の低いものであればよい。なお、以下の説明では、便宜上、イミド (メタ) アクリルシロキサンオリゴマーを、IMASO と略す。

上記 (A-3) 感光性 IMASO は、イミドシロキサンオリゴマーと、2 重結合を有するエポキシ化合物とを反応させて得られるものであり、上記イミドシロキサンオリゴマーは、ジアミンとテトラカルボン酸二無水物とを反応させた上で、イミド化して得られるものである。すなわち、本発明では、まず、イミドシロキサンオリゴマーを合成し、これと二重結合を有するエポキシ化合物とを反応させて、(A-3) 感光性 IMASO を合成する。なお、このイミドシロキサンオリゴマーも、説明の便宜上、以下 ISO と略す。

ジアミンとテトラカルボン酸二無水物とを反応させることによって、ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸 (ポリアミック酸) が合成され、このポリアミド酸をイミド化することによって、ポリイミドが得られる。本発明における (A-3) 感光性 IMASO も基本的にこのプロセスで合成されるが、従来のポリイミドとは異なり、重合度の低いオリゴマーであることをより明確にする便宜上、上記前駆体のポリアミド酸についても、アミド酸オリゴマーと称するものとする。

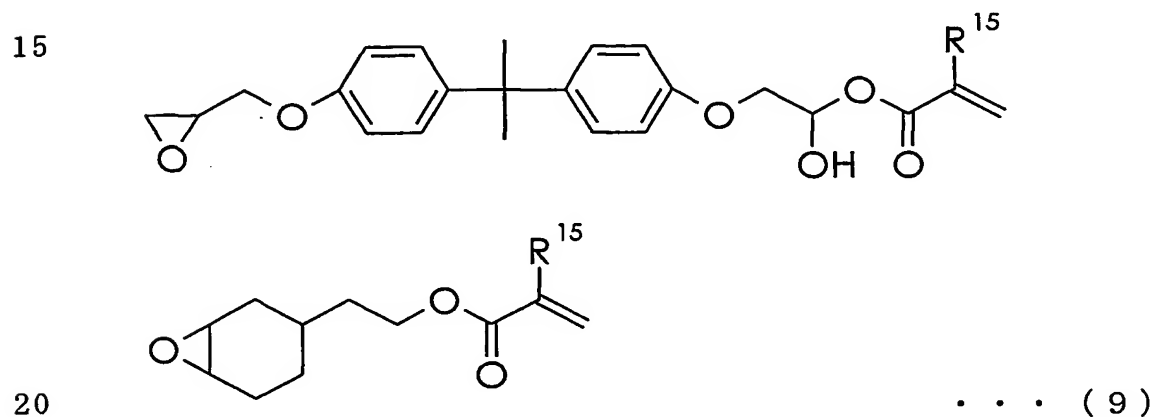
このアミド酸オリゴマーの重量平均分子量は、後述するように、500 ~ 50000 の範囲内であることが望ましい。重量平均分子量がこの範囲内であれば、最終的に得られる (A-3) 感光性 IMASO を、一

一般的なポリイミドのポリマーよりも重合度の低いオリゴマーとすることができる。

＜二重結合を有するエポキシ化合物＞

上記（A-3）感光性 I M A S O の原料としては、少なくとも、上記  
 5 I S O および二重結合を有するエポキシ化合物が用いられるが、このうち、まずエポキシ化合物について具体的に説明する。なお、本項目の説明では、特に断りのない限り、「エポキシ化合物」とは、上記「二重結合を有するエポキシ化合物」を指すものとする。

本発明で用いられる上記エポキシ化合物とは、二重結合およびエポキシ構造を含んでいる化合物であれば特に限定されるものではないが、特に、グリシジルメタクリレート（メタクリル酸グリシジル）、グリシジルアクリレート（アクリル酸グリシジル）、グリシジルポリシロキサンメタアクリレート、ハーフエポキシ（メタ）アクリレート、あるいは次に示す群（9）  
 10



（ただし、式中、 $R^{15}$ は、水素原子またはメチル基を示す。）

で表される化合物を非常に好ましく用いることができる。なお、上記ハーフエポキシ（メタ）アクリレートとは、例えば、10個程度のエポキシ基のうち5個程度がアクリレートあるいはメタアクリレートで置換さ

れている化合物のことを指す。

上記エポキシ化合物のより具体的な例としては、昭和高分子社製、商品名リポキン630X-501等を挙げることができる。

#### <感光性IMASOの合成>

5 次に、上記エポキシ化合物とISOとを反応させて、(A-3)感光性IMASOを合成することができるが、この合成方法については特に限定されるものではなく、公知の方法を用いることができる。

10 上記ISOは、後述するようにエポキシ基との反応性官能基を有しているため、例えば、ISOの溶液に上記エポキシ化合物を加えるか、あるいは他の成分とともに上記エポキシ化合物を加えて均一に混合し、40～120℃の範囲内で反応させることによって、(A-3)感光性IMASOを得ることができる。

15 上記エポキシ化合物の使用量は、特に限定されるものではないが、ISOに含まれるエポキシ基との反応性官能基(COOHまたはOH)に対して、エポキシ基の当量から3倍当量となる量を用いればよい。具体的には、例えば、100重量部のISOに対してエポキシ化合物が1～80重量部の範囲内程度であれば好ましい。

20 上記ISOとエポキシ化合物とを反応させるときに用いられる反応溶媒としては、特に限定されるものではないが、例えば、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、γ-ブチロラクトン、ジグリム系溶媒(例えばジエチレングリコールジメチルエーテル(ジグリム)、トリエチレングリコールジメチルエーテル(トリグリム)、テトラグリム等)、ジオキソラン、

ジオキサン、テトラヒドロフラン等を挙げるができる。

得られた(A-3)感光性IMASOは、溶液状態のままで用いても  
良いし、アルコール等の貧溶媒で再沈させて、乾燥させてから他の溶媒  
に溶解して用いても良い。なお、上記グリシジルメタクリレート等のエ  
5 ポキシ化合物によりISOを変性する場合、熱をかけると架橋してしま  
う可能性があるため、ラジカル安定剤を添加すると好ましい。

#### <イミドシロキサンオリゴマー>

上記(A-3)感光性IMASOのもう一方の原料である上記ISO  
は、上述したように、上記ISOは、ジアミンとテトラカルボン酸二無  
10 水物とを反応させてアミド酸オリゴマーとした後に、イミド化して得ら  
れるものである。

ポリイミドは一般的に、有機溶媒中ジアミンと酸二無水物と反応させ  
てポリアミド酸とした後で、脱水イミド化するか、溶媒中酸二無水物と  
ジイソシアナートと反応することにより得られる。本発明で用いられる  
15 アミド酸オリゴマーも、有機溶媒中ジアミンとテトラカルボン酸二無水  
物とを反応させることにより得られる。

本発明におけるアミド酸オリゴマーの重合条件(合成条件・反応条件  
)については特に限定されるものではない。まず、重合の環境としては  
、アルゴンや窒素等の不活性雰囲気を採用すればよい。また、原料であ  
20 るジアミンおよびテトラカルボン酸二無水物の混合方法としては、上記  
不活性雰囲気中において、ジアミンまたはテトラカルボン酸二無水物を  
それぞれ有機溶媒中に溶解したりスラリー状に拡散させたりして、添加  
してもよいし、固体の状態で添加してもよい。

上記アミド酸オリゴマーの重合温度(反応温度)は、特に限定される

ものではないが、 $-20 \sim 90^{\circ}\text{C}$ の範囲内が望ましい。また、重合時間（反応時間）は30分から24時間程度の範囲内であればよい。さらに、原料であるジアミンとテトラカルボン酸二無水物との混合比率（混合割合）としては、特に限定されるものではなく、例えば、後述するよう

5 に、用いられるジアミンの種類に応じて、適宜その混合比率を設定すればよい。

上記アミド酸オリゴマーの重合に用いられる有機溶媒は、有機極性溶媒であれば特に限定されるものではないが、具体的には、例えば、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシドなどのスルホキシド系溶媒；

10 N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジエチルホルムアミドなどのホルムアミド系溶媒；N，N-ジメチルアセトアミド、N，N-ジエチルアセトアミドなどのアセトアミド系溶媒；N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドンなどのピロリドン系溶媒；フェノール、o-、m-、またはp-クレゾール、キシレノール、ハロゲン化フェ

15 ノール、カテコールなどのフェノール系溶媒；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶媒；メタノール、エタノール、ブタノール等のアルコール系溶媒；ブチルセロソルブ等のセロソルブ系あるいはヘキサメチルホスホルアミド、γ-ブチロラクトン；等を挙げることができる。これら有機極性溶媒は単独で用いてもよいし、2種類以上を組み合わせ

20 せて混合物として用いてもよい。

さらに、上記有機極性溶媒に加えて、キシレン、トルエン等のような芳香族炭化水素も併用することが可能である。つまり、溶媒は、上記アミド酸オリゴマーの重合に用いられる有機溶媒は、上記有機極性溶媒を用いることが好ましいが、アミド酸オリゴマーを溶解するものであれば

特に限定されるものではない。

なお、上記有機溶媒としては、アミド酸オリゴマーを合成した後には、最終的に当該有機溶媒を除去するため、単にアミド酸オリゴマーを溶解できるだけでなく、なるべく沸点の低いものを選択することが、工程  
5 上有利である。

上記アミド酸オリゴマーの重合において上記ジアミンとテトラカルボン酸二無水物とを反応させるときには、溶媒中でランダム、ブロックあるいは2種反応液の混合—再結合反応の何れによっても行うことができる。また、得られたISOは、溶液から単離することなくそのまま次の  
10 反応に使用することもできる。

上述したように、得られるアミド酸オリゴマーの重量平均分子量は500～50000の範囲内であることが望ましい。重量平均分子量が500未満であると、最終的に得られる(A-3)感光性IMASOの分子量も低くなり過ぎるため、これをそのまま用いても硬化後の感光性樹脂組成物（または感光性ドライフィルムレジスト）が脆くなる傾向にある。  
15 一方、50000を超えると、分子量が高くなり過ぎるため、得られる(A-3)感光性IMASOのアルカリ現像液への溶解性が悪くなる傾向がある。

#### <アミド酸オリゴマーのイミド化>

20 上記アミド酸オリゴマーは、イミド化してISOとする。このイミド化の具体的な方法は特に限定されるものではなく、公知のポリアミド酸のイミド化を採用することができる。

通常、ポリアミド酸がイミド化する際には、水を生成する。この生成した水は、ポリアミド酸を容易に加水分解するため、得られるポリアミ

ド酸の分子量の低下を引き起こす。したがって、ポリアミド酸のイミド化方法としては、生成する水を除去しながらイミド化することが好ましい。

このように生成する水を除去しながらイミド化する方法として、  
5    ) トルエン・キシレン等の共沸溶媒を加え共沸により除去する方法、  
ii) 100℃以上の温度で水を留去しながらイミド化させる方法、  
iii) 無水酢酸等の脂肪族酸二無水物とトリエチルアミン、ピリジン、ピコリン、イソキノリン等の3級アミンを加える化学的イミド化法等が一般的に用いられる。本発明におけるアミド酸オリゴマーのイミド化において  
10    もこれら (i) ~ (iii) の方法を好ましく用いることができる。

さらに、上記 (i) ~ (iii) の方法とは別の方法として、イミド化により生成する水を加熱・減圧し、積極的に系外に除去する方法 (iv) も好ましく用いることができる。この方法であっても、得られるポリアミド酸の加水分解を抑え、分子量低下を避けることができる。また、この  
15    (iv) の方法では、イミド化を行うときの減圧・加熱により、得られるアミド酸オリゴマーの分子量を向上させることが期待できる。

具体的には、原料のテトラカルボン酸二無水物中に、加水分解により開環したテトラカルボン酸や、テトラカルボン酸二無水物の片方が加水開環したもの等が混入していると、ポリアミド酸の重合反応が停止される。しかしながら、(iv) の方法では、イミド化を行うときの減圧・加熱により、開環した酸二無水物を再び閉環して酸二無水物とすることができるので、イミド化中に、系内に残っているジアミンとテトラカルボン酸二無水物とを反応させることが可能となる。それゆえ、分子量の向上が期待できる。

20

上記イミド化方法における加熱条件は、特に限定されるものではないが、80～400℃の範囲内であることが好ましい。特に、イミド化を効率よく行うことができるとともに、水が効率よく除去できる観点から、下限は100℃以上であることが望ましく、120℃以上であることがより望ましい。一方、加熱の最高温度は、最終的に得られるISOの熱分解温度以下に設定することが望ましい。通常、イミド化は250～350℃程度の範囲内でほぼ完了するため、最高温度をこの程度にすることもできる。

上記イミド化方法において減圧する際の圧力の条件としては、圧力が小さいほうが好ましいが、上記加熱条件で、イミド化するときに生成する水を効率よく除去できる圧力であればよい。具体的には、減圧加熱するときの圧力としては、0.9～0.001気圧の範囲内であればよく、0.8～0.001気圧の範囲内が望ましく、0.7～0.01気圧の範囲内がより望ましい。

#### <ジアミン>

上記ISOの原料のうち、ジアミンとしては、特に限定されるものではないが、複数種類の化合物が用いられることが好ましい。特に、少なくとも、シロキサンジアミンが用いられることが好ましく、さらに、このシロキサンジアミンとともに、フェノール性水酸基を有するジアミン、またはカルボキシル基（-COOH）を有するジアミンが用いられることが好ましい。

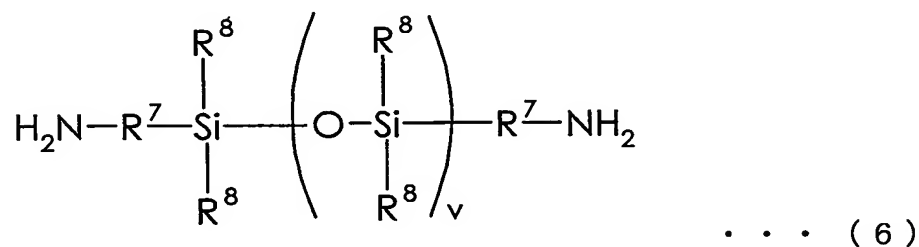
ジアミンとしてシロキサンジアミンを用いることにより、得られる（A-3）感光性IMASOやこれを含む感光性樹脂組成物に対して、溶媒への優れた溶解性を付与することができるとともに、硬化した後の感



光性樹脂組成物（感光性ドライフィルムレジスト）に対して柔軟性を付与することができる。また、フェノール性水酸基またはカルボキシル基を有するジアミンを用いることにより、得られる（A-3）感光性 IMASO の構造中に、フェノール性水酸基またはカルボキシル基を導入することができるので、当該（A-3）感光性 IMASO を可溶性 IMASO とすることができる。

#### <シロキサンジアミン>

上記シロキサンジアミンとしては、シロキサン構造を含んでいるジアミンであれば特に限定されるものではないが、具体的には、例えば、次に示す式（6）



（ただし、式中  $\text{R}^7$  は  $-\text{C}_u\text{H}_{2u}-$  または  $-\text{C}_6\text{H}_4-$  であり、 $\text{R}^8$  はメチル基、エチル基またはフェニル基であり、 $u$  は 1 ～ 6 の何れかの整数であり、 $v$  は 2 ～ 50 の何れかの整数である。）

で示されるジアミノポリシロキサンが、少なくとも用いられることが好ましい。

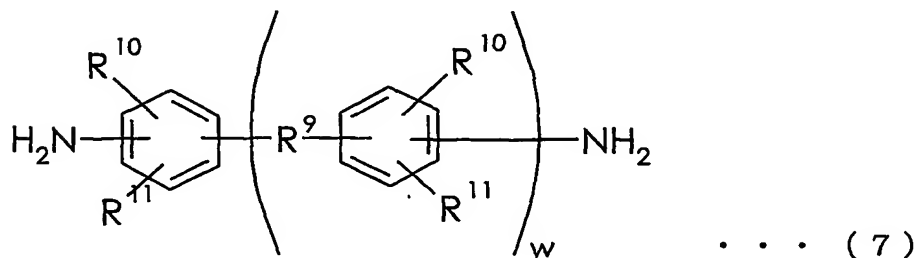
上記式（6）中、 $\text{R}^7$  のうち、 $-\text{C}_u\text{H}_{2u}-$  については、 $u = 2 \sim 10$  の範囲内が好ましく、特に 2 ～ 5 がより好ましい。また、上記式（6）中、 $v = 4 \sim 30$  の範囲内が好ましく、5 ～ 20 の範囲内がより好ましく、8 ～ 15 が特に好ましい。上記式（6）の変数のうち、特に  $v$  の値の範囲は、最終的に得られる（A-3）感光性 IMASO や感光性樹脂

組成物の物性に与える影響が大きい。具体的には、 $v$ の値が小さ過ぎると、得られる(A-3)感光性IMASOや感光性樹脂組成物の硬化後の可撓性が乏しくなる傾向にあり、また $v$ の値が大きすぎると、得られる(A-3)感光性IMASOや感光性樹脂組成物の硬化後の耐熱性が損なわれる傾向にある。

ジアミンとして上記ジアミノポリシロキサンを用いる場合には、上記ジアミンの合計を100モル%としたときに、上記ジアミノポリシロキサンが5～70モル%の範囲内で用いられることが好ましく、10～50モル%の範囲内で用いられることがより好ましい。この範囲を外れると、得られる(A-3)感光性IMASOや感光性樹脂組成物に対して、十分な柔軟性や溶解性を与えることができない場合がある。

<フェノール性水酸基・カルボキシル基を有するジアミン>

上記フェノール性水酸基またはカルボキシル基を有するジアミンとしては、特に限定されるものではないが、次に示す式(7)



(ただし、式中 $\text{R}^9$ は、直接結合または $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4-$ 、 $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$ から選択される二価の基であり、 $\text{R}^{10}$ は $-\text{OH}$ または $-\text{COOH}$ であり、 $\text{R}^{11}$ は水素原子、メチル基、またはハロゲン原子を示し、 $w$ は1～5の何れかの整数である。)

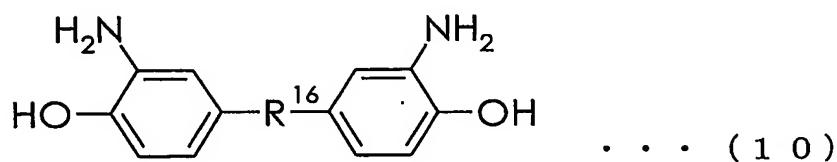
で示される芳香族ジアミン化合物が好ましく用いられる。

より具体的には、例えば、2, 5-ジアミノテレフタル酸等のジアミノフタル酸類；3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジカルボキシビフェニル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジカルボキシビフェニル、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジカルボキシビフェニル、4, 4'-ジアミノ-2, 2', 5, 5'-テトラカルボキシビフェニル等のカルボキシビフェニル化合物類；3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジカルボキシジフェニルメタン、2, 2-ビス[3-アミノ-4-カルボキシフェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-アミノ-3-カルボキシフェニル]プロパン、2, 2-ビス[3-アミノ-4-カルボキシフェニル]ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ジアミノ-2, 2', 5, 5'-テトラカルボキシジフェニルメタン等のカルボキシジフェニルメタン等のカルボキシジフェニルアルカン類；3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジカルボキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジカルボキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジカルボキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノ-2, 2', 5, 5'-テトラカルボキシジフェニルエーテル等のカルボキシジフェニルエーテル化合物；3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジカルボキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジカルボキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジカルボキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノ-2, 2', 5, 5'-テトラカルボキシジフェニルスルホン等のジフェニルスルホン化合物；2, 2-ビス[4-(4-アミノ-3-カルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン等のビス[(カルボキシフェニル)フェニル]アルカン化合物類；2, 2

ービス [4- (4-アミノ-3-カルボキシフェノキシ) フェニル] スルホン等のビス [ (カルボキシフェノキシ) フェニル] スルホン化合物 ; 2, 4-ジアミノフェノール等のジアミノフェノール類 ; 3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシビフェニル、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジヒドロキシビフェニル、4, 4'-ジアミノ-2, 2', 5, 5'-テトラヒドロキシビフェニル等のヒドロキシビフェニル化合物類 ; 3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジヒドロキシジフェニルメタン、2, 2-ビス [3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル] プロパン、2, 2-ビス [4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル] プロパン、2, 2-ビス [3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル] ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ジアミノ-2, 2', 5, 5'-テトラヒドロキシジフェニルメタン等のヒドロキシジフェニルメタン等のヒドロキシジフェニルアルカン類 ; 3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノ-2, 2', 5, 5'-テトラヒドロキシジフェニルエーテル等のヒドロキシジフェニルエーテル化合物 ; 3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノ-2, 2', 5, 5'-テトラヒドロキシジフェニルスルホン等のジフ

エニルスルホン化合物；2，2-ビス〔4-（4-アミノ-3-ヒドロ  
 キシフェノキシ）フェニル〕プロパン等のビス〔（ヒドロキシフェニル）  
 フェニル〕アルカン化合物類；4，4'-ビス（4-アミノ-3-ヒ  
 ドキシフェノキシ）ビフェニル等のビス（ヒドロキシフェノキシ）ビフェ  
 5 ニル化合物類；2，2-ビス〔4-（4-アミノ-3-ヒドロキシフェ  
 ノキシ）フェニル〕スルホン等のビス〔（ヒドロキシフェノキシ）フェ  
 ニル〕スルホン化合物、3，5-ジアミノ安息香酸等のジアミノ安息香  
 酸類；4，4'-ジアミノ-3，3'-ジヒドロキシジフェニルメタン  
 ン、4，4'-ジアミノ-2，2'-ジヒドロキシジフェニルメタン  
 10 、2，2-ビス〔3-アミノ-4-カルボキシフェニル〕プロパン、4  
 ，4'-ビス（4-アミノ-3-ヒドロキシフェノキシ）ビフェニル等の  
 ビス（ヒドロキシフェノキシ）ビフェニル化合物類；等を挙げることがで  
 きる。

中でも、フェノール性水酸基を有するジアミンとしては、例えば、次  
 15 に示す式（10）



（ただし、式中、 $\text{R}^{16}$ は、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{CH}_2-$   
 20 で表されるジアミンを好ましく用いることができる。この式（10）の  
 ジアミンを用いれば、得られる感光性樹脂組成物に対して、高いアルカ  
 リ現像液への溶解性を付与することができるため特に好ましい。

また、カルボキシル基を有するジアミンとしては、例えば、3，3'-  
 -ジアミノ-4，4'-ジカルボキシジフェニルメタンや、3，5-ジ

アミノ安息香酸を好ましく用いることができる。これらジアミンは工業的に入手しやすいため特に好ましい。

ジアミンとして上記フェノール性水酸基を有するジアミンを用いる場合には、上記ジアミンの合計を100モル%としたときに、テトラカルボン酸二無水物の合計が50～95モル%の範囲内で反応させる必要がある。得られる(A-3)感光性IMASOにおいてフェノール性水酸基が分子内に存在する場合、その末端が酸二無水物であれば、末端の酸二無水物と上記フェノール性水酸基とが反応して、高分子量化する。その結果、(A-3)感光性IMASOが溶媒に不溶化するおそれがある。それゆえ、(A-3)感光性IMASOの末端をアミン末端とするためには、ジアミンとテトラカルボン酸二無水物の混合比率は上記の範囲内とすることが好ましい。

一方、ジアミンとして上記カルボキシル基を有するジアミンを用いる場合には、上記テトラカルボン酸二無水物の合計を100モル%としたときに、テトラカルボン酸二無水物の合計が50～95モル%の範囲内で反応させる必要がある。得られる(A-3)感光性IMASOにおいてカルボキシル基が分子内に存在する場合、その末端がジアミンであれば、イミド化時に末端のジアミンとカルボキシル基とが反応して、高分子量化する。その結果、(A-3)感光性IMASOが溶媒に不溶化するおそれがある。それゆえ、(A-3)感光性IMASOの末端を酸二無水物末端とするためには、ジアミンとテトラカルボン酸二無水物の混合比率は上記の範囲内とすることが好ましい。

<その他のジアミン>

本発明において用いられるジアミンとしては、上記シロキサシジアミ

ン、フェノール性水酸基またはカルボキシル基を有するジアミン以外の化合物（その他のジアミン）を用いることもできる。

上記その他のジアミンとしては、具体的には、例えば、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノフェニルエタン、4, 4'-ジアミノフェニルエーテル、4, 4'-ジジアミノフェニルスルフィド、4, 4'-ジジアミノフェニルスルホン、1, 5-ジアミノナフタレン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、5-アミノ-1-(4'-アミノフェニル)-1, 3, 3'-トリメチルインダン、6-アミノ-1-(4'-アミノフェニル)-1, 3, 3'-トリメチルインダン、4, 4'-ジアミノベンズアニリド、3, 5-ジアミノ-3'-トリフルオロメチルベンズアニリド、3, 5-ジアミノ-4'-トリフルオロメチルベンズアニリド、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、2, 7-ジアミノフルオレン、2, 2'-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-メチレン-ビス(2-クロロアニリン)、2, 2', 5, 5'-テトラクロロ-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ジクロロ-4, 4'-ジアミノ-5, 5'-ジメトキシビフェニル、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)ビフェニル、2, 2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、1, 3'-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、9, 9'-ビス(4-アミノフェニル)フ

ルオレン、4, 4' - (p-フェニレンイソプロピリデン) ビスアニリン、4, 4' - (m-フェニレンイソプロピリデン) ビスアニリン、2, 2' - ビス [4 - (4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェノキシ) フェニル] ヘキサフルオロプロパン、4, 4' - ビス [4 - (4-ア  
5 ミノ-2-トリフルオロメチル) フェノキシ] - オクタフルオロビフェ  
ニル等の芳香族ジアミン；ジアミノテトラフェニルチオフェン等の芳香  
環に結合された2個のアミノ基と当該アミノ基の窒素原子以外のヘテロ  
原子を有する芳香族ジアミン；1, 1-メタキシリレンジアミン、1,  
3-プロパンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジア  
10 ミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、4, 4-ジア  
ミノヘプタメチレンジアミン、1, 4-ジアミノシクロヘキサン、イソ  
フロロレンジアミン、テトラヒドロジシクロペンタジェニレンジアミン、  
ヘキサヒドロ-4, 7-メタノインダニレンジメチレンジアミン、トリ  
シクロ [6, 2, 1, 0 2.7] - ウンデシレンジメチルジアミン、4,  
15 4' - メチレンビス (シクロヘキシルアミン) 等の脂肪族ジアミン；等  
を挙げることができる。これらのジアミンは単独で用いてもよいし、2  
種以上を適宜組み合わせて用いてもよい。

＜テトラカルボン酸二無水物＞

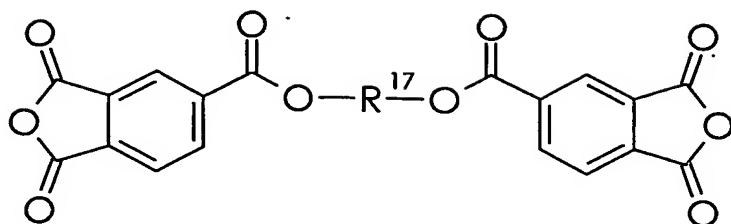
上記 ISO の原料のうち、テトラカルボン酸二無水物としては、特に  
20 限定されるものではないが、具体的には、例えば、2, 2' - ヘキサフ  
ルオロプロピリデンジフタル酸二無水物、2, 2-ビス (4-ヒドロキ  
シフェニル) プロパンジベンゾエート-3, 3', 4, 4' - テトラカ  
ルボン酸二無水物、4, 4' - ビス (3, 4-ジカルボキシフェノキシ)  
) ジフェニルプロパン二無水物、3, 3', 4, 4' - パーフルオロイ



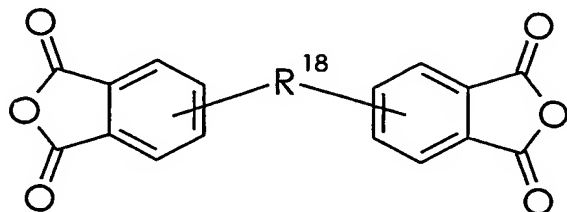
## 75

ソプロピリデンジフタル酸二無水物、ブタンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、2, 3-ジカルボキシフェニル(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、ピロメリット酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 4, 5-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビス(2, 5-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、1, 1-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、1, 1-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、1, 3-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン二無水物等の芳香族テトラカルボン酸二無水物が挙げられる。これらのテトラカルボン酸二無水物は、単独で用いてもよいし、2種以上を適宜組み合わせて用いてもよい。

特に、得られる感光性樹脂組成物に対して、優れた耐熱性および機械特性を高次元で付与するには、次に示す群(11)



5



... (11)

(ただし、式中、 $R^{17}$ は、 $-CH_2CH_2-$ 、または $-C_6H_4-C(CH_3)_2$   
 $-C_6H_4-$ を示し、 $R^{18}$ は、直接結合か、あるいは $-O-$ 、 $-CH_2-$ 、  
 $-(C=O)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、または $-O-C_6H_4-$   
 $C(CH_3)_2-C_6H_4-O-$ を示す。)

で表される芳香族テトラカルボン酸二無水物を用いることが望ましい。

本発明においては、(A-3) 感光性 IMASO の溶解性を高いもの  
 にして、) 得られる感光性樹脂組成物を高濃度にする点と、硬化させた  
 後の絶縁膜 (カバーレイフィルム) の耐熱性を向上させる点から、上記  
 群 (11) の芳香族テトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-  
 ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフ  
 エノンテトラカルボン酸二無水物、ビス (3, 4-ジカルボキシフェニ  
 ル) エーテル二無水物、2, 3-ジカルボキシフェニル (3, 4-ジカル  
 ボキシフェニル) エーテル二無水物、1, 3-ビス (3, 4-ジカル  
 ボキシフェニル) -1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン二無水  
 物、2, 2'-ヘキサフルオロプロピリデンジフタル酸二無水物などの  
 芳香族テトラカルボン酸二無水物等を好ましく用いることができ、中で

も、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物をより好ましく用いることができる。

(II) (B) 成分：(メタ) アクリル系化合物

次に (B) (メタ) アクリル系化合物について説明する。前述したように、一般に、感光性樹脂組成物は、1種類以上のポリマー成分（またはポリマー成分に順ずるオリゴマー成分）と1種類以上のオリゴマー成分とを含有しているが、この (B) (メタ) アクリル系化合物は、オリゴマー成分に相当する。本発明にかかる感光性樹脂組成物では、(A) ベース樹脂成分に (B) (メタ) アクリル系化合物を組み合わせることで必須成分として含有させる。

これにより、水性現像性を実現したフィルム状の感光性材料（感光性ドライフィルムレジスト）を得ることができるとともに、得られる感光性ドライフィルムレジストの熱加工時での粘弾性を下げ、熱ラミネート時の流動性を付与することができる。

すなわち、本発明にかかる感光性ドライフィルムレジストは、比較的低温での熱ラミネートが可能となり、回路の凹凸を埋め込むことができる。それゆえ、例えば、プリント基板等の電子部品を製造する際に、ベースフィルムとなるポリイミドフィルムや、導電層となる電解銅箔の光沢面に対して150℃以下での熱ラミネートが可能になる。

(II-1) (A) ベース樹脂成分として水酸基含有ベースポリマーを用いる場合における (B) (メタ) アクリル系化合物の具体例

本発明において、(A) ベース樹脂成分としてベースポリマー（すなわち、(A-1) 水酸基含有ポリイミド樹脂、または、(A-2) 水酸基含有ポリアミド樹脂）を用いる場合、(B) 成分として用いられる（

メタ) アクリル系化合物とは、(メタ) アクリル化合物(アクリル化合物、メタクリル化合物)、エポキシ(メタ) アクリート、ポリエステル(メタ) アクリレート、ウレタン(メタ) アクリート、イミド(メタ) アクリートからなる群から選択される、少なくとも1種の化合物を示す。  
5 5。特に、本発明において(D) 貯蔵安定用添加剤を含む場合には、(B) 成分としては、(メタ) アクリル化合物、エポキシ(メタ) アクリレート、ウレタン(メタ) アクリレート、イミド(メタ) アクリレートからなる群より選ばれる化合物であることが好ましい。

なお、本発明において「(メタ) アクリル」とは、「アクリルおよび  
10 /またはメタクリル」を指すものとする。例えば、(メタ) アクリル化合物とは、アクリル化合物およびメタクリル化合物を包含する。また、上記(メタ) アクリル系化合物は、1種類のみを用いてもよく、また、2種類以上を適宜組み合わせ用いてもよい。

本発明にかかる感光性樹脂組成物に含有される(B) (メタ) アクリル系化合物の総重量は特に限定されるものではないが、(A) ベース樹脂成分として、特に(A-1-1) フェノール性水酸基含有ポリイミド樹脂を用いる場合には、ベース樹脂成分100重量部に対して、(B) (メタ) アクリル系化合物が0~100重量部の範囲内で含有されることが好ましく、0~80重量部の範囲内で含有されることがより好ましく、0~50重量部の範囲内で含有されることがさらに好ましい。  
20

また、(A) ベース樹脂成分として、(A-1-2) 感光性ポリイミド樹脂を用いる場合には、ベース樹脂成分100重量部に対して、(B) (メタ) アクリル系化合物が1~100重量部の範囲内で含有されることが好ましく、1~80重量部の範囲内で含有されることがより好ま

しく、1～50重量部の範囲内で含有されることがさらに好ましい。

あるいは、(A) ベース樹脂成分として、(A-1-3) 可溶性ポリイミド樹脂を用いる場合には、ベース樹脂成分100重量部に対して、

(B) (メタ) アクリル系化合物が1～100重量部の範囲内で含有されることが好ましく、5～80重量部の範囲内で含有されることがより好ましく、10～50重量部の範囲内で含有されることがさらに好ましい。

ベース樹脂成分100重量部に対して、100重量部を超える(メタ) アクリル系化合物を含有させると、得られる感光性ドライフィルムレジストの耐熱性が低下し、ラミネート処理時に、(メタ) アクリル系化合物が染み出してしまう可能性がある。一方、(メタ) アクリル系化合物の含有量の下限は特に限定されるものではなく、各感光性樹脂組成物で実現しようとする特性に合わせて設定すればよい。

本発明にかかる感光性樹脂組成物には、特に、1分子中に少なくとも1つ以上のエポキシ基および1つ以上の(メタ) アクリル基を有する(メタ) アクリル化合物(説明の便宜上、エポキシ(メタ) アクリル化合物と称する)を含有されることが好ましい。このような(メタ) アクリル化合物を用いることにより、得られる感光性ドライフィルムレジストの耐加水分解性および銅箔への接着強度を向上させることが可能となる。

上記エポキシ(メタ) アクリル化合物としては、具体的には特に限定されるものではないが、例えば、グリシジルメタクリレート等のグリシジル化合物；NKオリゴEA-1010、EA-6310(何れも商品名、新中村化学製)等のエポキシアクリレート；等を挙げることがで

きる。

また、本発明で用いられる（メタ）アクリル系化合物は、1分子中に少なくとも2つの水酸基を有するエポキシ（メタ）アクリレートであることが好ましく、さらには1分子中に少なくとも4つの水酸基を有するエポキシ（メタ）アクリレートであることが好ましい。このようなエポキシ（メタ）アクリレートを用いることにより、得られる感光性ドライフィルムレジストのアルカリ水溶液への溶解性を向上させ、現像時間の短縮化を実現することができる。

1分子中に少なくとも2つの水酸基を含有するエポキシ（メタ）アクリレートとしては、特に限定されるものではないが、例えば、リポキシ SP-2600（商品名、昭和高分子製）、NKオリゴEA-1020、EA-6340（何れも商品名、新中村化学製）、カラヤッドR-280、R-190（何れも商品名、日本化薬製）、Ebecryl 600、Ebecryl 3700（何れも商品名、ダイセルUCB製）等のビスフェノールAタイプのエポキシアクリレート；Ebecryl 3200、Ebecryl 3500、Ebecryl 3701、Ebecryl 3703（何れも商品名、ダイセルUCB製）等の変性ビスフェノールAタイプのエポキシアクリレート；NKオリゴEA-6320、EA-6340（何れも商品名、新中村化学製）等のフェノールノボラックエポキシアクリレート；カラヤッドR-167、MAX-2104（何れも商品名、日本化薬製）、デナコールアクリレートDA-212（商品名、ナガセ化成製）等の変性1,6-ヘキサンジオールジアクリレート；デナコールアクリレートDA-721（商品名、ナガセ化成製）等の変性フタル酸ジアクリレート；NKオリゴEA-1020（商品名、新中村化学製）等のクレゾールノボラックエポキシアク

リレート；等を挙げることができる。

本発明で用いられる（メタ）アクリル系化合物としては、上記のエポキシ（メタ）アクリレート、水酸基を含有する（メタ）アクリル系化合物のほかに、ポリエステル（メタ）アクリレート、ウレタン（メタ）ア  
5 クリレート、イミド（メタ）アクリレート、それ以外の（メタ）アクリル系化合物等を用いることができる。

まず、ポリエステル（メタ）アクリレートを用いることにより、得られる感光性ドライフィルムレジストに柔軟性を付与することができる。本発明で用いることができるポリエステル（メタ）アクリレートとして  
10 は、特に限定されるものではないが、例えば、アロニックスM-5300、M-6100、M-7100（何れも商品名、東亜合成製）等を挙げることができる。

また、ウレタン（メタ）アクリレートを用いることによっても、得られる感光性ドライフィルムレジストに柔軟性を付与することができる。本発明で用いることができるウレタン（メタ）アクリレートは具体的には特に限定されるものではないが、例えば、アロニックスM-1100、M-1310（何れも商品名、東亜合成製）、カラヤッドUX-4101（商品名、日本化薬製）等を挙げることができる。

あるいは、イミド（メタ）アクリレートを用いることにより、得られる感光性ドライフィルムレジストを貼り合わせる基材（ポリイミドフィルム、銅箔等）への密着性を向上させることができる。本発明に用いることができるイミド（メタ）アクリレートは、具体的には特に限定されるものではないが、例えば、アロニックスTO-1534、TO-1429、TO-1428（何れも商品名、東亜合成製）を挙げることがで  
20

きる。

さらに、上記に示した以外に本発明で用いることのできる（メタ）アクリル化合物としては、特に限定されるものではないが、後述する光照射による架橋密度を向上するためには、少なくとも2つの炭素－炭素間二重結合（炭素間二重結合）を有する多官能の（メタ）アクリル化合物を用いることが望ましい。また、得られる感光性ドライフィルムレジストに耐熱性を付与するために、1分子中に芳香環および／または複素環を少なくとも1つ有する（メタ）アクリル系化合物を用いることが好ましい。

1分子中に芳香環および／または複素環を少なくとも1つ有し、かつ炭素間二重結合を少なくとも2つ有する（メタ）アクリル系化合物としては、特に限定されるものではないが、例えば、アロニックスM－210、M－211B（何れも商品名、東亜合成製）、NKエステルABE－300、A－BPE－4、A－BPE－10、A－BPE－20、A－BPE－30、BPE－100、BPE－200（何れも商品名、新中村化学製）等のビスフェノールA EO変性ジ（メタ）アクリレート；アロニックスM－208（商品名、東亜合成製）等のビスフェノールF EO変性（ $n = 2 \sim 20$ ）ジ（メタ）アクリレート；デナコールアクリレートDA－250（商品名、ナガセ化成製）、ビスコート#540（商品名、大阪有機化学工業製）等のビスフェノールA PO変性（ $n = 2 \sim 20$ ）ジ（メタ）アクリレート；デナコールアクリレートDA－721（商品名、ナガセ化成製）等のフタル酸PO変性ジアクリレート；等を挙げることができる。

さらに、芳香環は含まないが、炭素間二重結合を少なくとも2つ有す



る（メタ）アクリル系化合物としては、例えば、アロニックスM-215（商品名、東亜合成製）等のイソシアヌル酸EO変性ジアクリレートや、アロニックスM-315（商品名、東亜合成製）、NKエステルA-9300（商品名、新中村化学製）等のイソシアヌル酸EO変性トリ  
5 アクリレート等も用いることができる。なお、上記EO変性とは、エチレンオキサイド変性部位を有することを示し、PO変性とは、プロピレンオキサイド変性部位を有することを示す。

上記（メタ）アクリル系化合物の中でも、特に、1分子内のエチレンオキサイド変性（EO変性）部位の繰り返し単位（ $-(CH_2CH_2O)-$   
10 ）の数、または、1分子内のプロピレンオキサイド変性（PO変性）部位の繰り返し単位（ $-(CH(CH_3)CH_2O)-$ ）の数が10以上である（メタ）アクリル系化合物を用いることが特に好ましい。上記の繰り返し単位を10以上有することにより、得られる感光性ドライフィルムレジストにラミネート処理時の熱流動性を付与することができ、さらに塩  
15 基性水溶液への溶解性を向上する（すなわち水性現像性を高める）こともできる。

上記EO変性部位の繰り返し単位、または、PO変性部位の繰り返し単位の数で10以上有してなる（メタ）アクリル化合物としては、特に限定されるものではないが、例えば、NKエステルA-BPE-10、  
20 A-BPE-20、A-BPE-30、BPE-100、BPE-200（何れも商品名、新中村化学製）等のビスフェノールA EO変性ジ（メタ）アクリレート；ビスフェノールF EO変性（ $n=10\sim20$ ）ジ（メタ）アクリレート；ビスフェノールA PO変性（ $n=10\sim20$ ）ジ（メタ）アクリレート；等を挙げることができる。

このようなEO変性部位の繰り返し単位、または、PO変性部位の繰り返し単位の数を10以上有してなる(メタ)アクリル系化合物は、本発明にかかる感光性樹脂組成物に含有される全ての(メタ)系アクリル化合物の総重量に対して、少なくとも10重量部含有されていることが好ましく、少なくとも20重量部以上含有されていることがより好ましい。

(II-2) (A) ベース樹脂成分として(A-3)感光性IMASOを用いる場合における(B) (メタ)アクリル系化合物の具体例

本発明において、(A) ベース樹脂成分として(A-3)感光性IMASOを用いる場合、(B) 成分として用いられる(メタ)アクリル系化合物とは、(B-1) 不飽和二重結合を2個以上有する(メタ)アクリル系化合物(説明の便宜上、多不飽和(メタ)アクリル系化合物と称する)である。この(B-1) 多不飽和(メタ)アクリル化合物としては、特に限定されるものではないが、具体的には、例えば、ビスフェノールF EO変性( $n=2\sim50$ )ジアクリレート、ビスフェノールA

EO変性( $n=2\sim50$ )ジアクリレート、ビスフェノールS EO変性( $n=2\sim50$ )ジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、テトラメチロールプロパンテトラアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ペンタ

エリスリトールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、テトラメチロールプロパンテトラメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、メトキシジエチレングリコールメタクリレート、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート、 $\beta$ -メタクロイルオキシエチルハイドロジェンフタレート、 $\beta$ -メタクロイルオキシエチルハイドロジェンサクシネート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメタクレート、ステアリルメタクレート、フェノキシエチルアクリレート、フェノキシジエチレングリコールアクリレート、フェノキシポリエチレングリコールアクリレート、 $\beta$ -アクリロイルオキシエチルハイドロジェンサクシネート、ラウリルアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクレート、トリエチレングリコールジメタクレート、ポリエチレングリコールジメタクレート、1, 3-ブチレングリコールジメタクレート、1, 6-ヘキサンジオールジメタクレート、ネオペンチルグリコールジメタクレート、ポリプロピレングリコールジメタクレート、2-ヒドロキシ-1, 3ジメタクロキシプロパン、2, 2-ビス[4-(メタクロキシエトキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(メタクロキシ・ジエトキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(メタクロキシ・ポリエトキシ)フェニル]プロパン、ポリエチレングリコールジクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、2, 2-ビス[4-(アクリロキシ・ジエトキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(アクリロキシ・ポリエトキシ)フェニル]プロパン、2-ヒドロキシ-1-

アクリロキシ 3-メタクロキシプロパン、トリメチロールプロパントリ  
メタクレート、テトラメチロールメタントリアクリレート、テトラメチ  
ロールメタンテトラアクリレート、メトキシジプロピレングリコールメ  
タクレート、メトキシトリエチレングリコールアクリレート、ノニルフ  
5 エノキシポリエチレングリコールアクリレート、ノニルフエノキシポリ  
プロピレングリコールアクリレート、1-アクリロイルオキシプロピル  
-2-フタレート、イソステアリルアクリレート、ポリオキシエチレン  
アルキルエーテルアクリレート、ノニルフエノキシエチレングリコール  
アクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクレート、1, 4-ブ  
10 タンジオールジメタクレート、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール  
ジメタクレート、1, 6-メキサンジオールジメタクレート、1, 9-  
ノナンジオールメタクレート、2, 4-ジエチル-1, 5-ペンタンジ  
オールジメタクレート、1, 4-シクロヘキサンジメタノールジメタク  
レート、ジプロピレングリコールジアクリレート、トリシクロデカンジ  
15 メタノールジアクリレート、2, 2-水添ビス[4-(アクリロキシ・  
ポリエトキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(アクリロキ  
シ・ポリプロポキシ)フェニル]プロパン、2, 4-ジエチル-1, 5-  
ペンタンジオールジアクリレート、エトキシ化トリメチロールプロパ  
ントリアクリレート、プロポキシ化トリメチロールプロパントリアクリ  
20 レート、イソシアヌル酸トリ(エタンアクリレート)、ペンタスリトール  
テトラアクリレート、エトキシ化ペンタスリトールテトラアクリレ  
ート、プロポキシ化ペンタスリトールテトラアクリレート、ジトリメチ  
ロールプロパンテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールポリアクリ  
レート、イソシアヌル酸トリアリル、グリシジルメタクレート、グリシ

ジラルルエーテル、1, 3, 5-トリアクリロイルヘキサヒドロ-  
1, 3, 5-トリアジン、トリアルル1, 3, 5-ベンゼンカルボキシレート、ト  
リアリルアミン、トリアルルシトレート、トリアルルフオスフェート、  
アロバービタル、ジアルルアミン、ジアルルジメチルシラン、ジアルル  
5 ジスルフィド、ジアルルエーテル、ザリルシアルレート、ジアルルイソ  
フタレート、ジアルルテレフタレート、1, 3-ジアリロキシ-2-ブ  
ロパノール、ジアルルスルフィドジアルルマレエート、4, 4'-イソ  
プロピリデンジフェノールジメタクレート、4, 4'-イソプロピリデ  
ンジフェノールジアクリレート等を挙げることができる。

10 上記(B-1)多不飽和(メタ)アクリル系化合物として例示した化  
合物は、1種類のみ用いてもよいし、2種類以上を適宜組み合わせ用  
いてもよい。また、架橋密度を向上させるためには、特に2官能以上の  
モノマーを用いることが望ましい。

また、本発明にかかる感光性樹脂組成物が(A)ベース樹脂成分とし  
15 て(A-3)感光性IMASOを用いたものである場合、当該感光性樹  
脂組成物を用いて得られる感光性ドライフィルムレジストに対して、硬  
化後の柔軟性を付与できるという点から、共重合モノマーとして、ビス  
フェノールF EO変性ジアクリレート、ビスフェノールA EO変性  
ジアクリレート、ビスフェノールS EO変性ジアクリレート、ビスフ  
20 ェノールF EO変性ジメタアクリレート、ビスフェノールA EO変  
性ジメタアクリレート、ビスフェノールS EO変性ジメタアクリレ  
ート等を用いることが好ましい。

特に、上記共重合モノマーとしては、ジアクリレートあるいはメタア  
クリレートの一分子中に含まれる、変成するEOの繰り返し単位が、2

～50の範囲内であるものが好ましく用いられ、2～40の範囲内であるものがより好ましく用いられる。上記E Oの繰り返し単位が上記の範囲内であれば、得られる感光性樹脂組成物や感光性ドライフィルムレジストにおいて、塩基性水溶液への溶解性が向上するため、現像時間が短縮される。なお、上記E Oの繰り返し単位が50以上であると、耐熱性が悪くなる傾向にあり好ましくない。

また、本発明にかかる感光性樹脂組成物においては、上記(B-1)多不飽和(メタ)アクリル系化合物の含有比率は特に限定されるものではないが、上記(A-3)感光性IMASO100重量部に対して、上記(B-1)多不飽和(メタ)アクリル系化合物を5～200重量部の範囲内で含むことが好ましく、30～150重量部の範囲内で含むことがより好ましい。

(B-1)多不飽和(メタ)アクリル系化合物の含有比率が5重量部より少ないと、上記感光性樹脂組成物を感光性ドライフィルムレジストとして用いた場合、基板への貼り合わせ温度が高くなってしまうため好ましくない。一方、200重量部より多いと、感光性ドライフィルムレジストの耐熱性が低下する傾向があり好ましくない。

### (III) (C) 副成分

次に、(C)副成分について具体的に説明する。本発明にかかる感光性樹脂組成物においては、上記(A)ベース樹脂成分および(B)(メタ)アクリル系化合物が必須成分であるが、本発明にかかる感光性樹脂組成物は、これら必須成分以外のその他成分を含有していてもよい。その他の成分としては、感光性ドライフィルムレジストに接着性、耐熱性、耐屈曲性等の諸物性を付与するような成分が挙げられる。

上記その他の成分としては、特に限定されるものではないが、本発明では、(C-1) 光反応開始剤、増感剤および光重合助剤の少なくとも1種、(C-2) 難燃剤、(C-3) エポキシ樹脂、(C-4) 硬化促進剤および／または硬化剤、から選択される少なくとも一種を挙げることができる。本発明では、これら群の各物質をまとめて、上記必須成分に対する意味で(C) 副成分と称する。なお、本発明では、この「(C) 副成分」とは、必須成分以外の成分である「その他の成分」を指すものとし、それゆえ、「(C) 副成分」と「その他の成分」との指す範囲は同じである。

上記(C) 副成分の中でも、特に、上記(A) ベース樹脂成分が(A-1-2) 感光性ポリイミド樹脂である場合には、(C) 副成分として、(C-1) 光反応開始剤、増感剤および光重合助剤の少なくとも1種を含有することが好ましい。また、上記(A) ベース樹脂成分が(A-3) 感光性IMASOである場合には、(C) 副成分として(C-2) 難燃剤を含有することが好ましい。

なお、後述する(D) 貯蔵安定用添加剤も広義の副成分に入るが、特に本発明では、貯蔵安定性を、プリント配線板製造の簡素化という特性を実現するための重要な物性とし見なしているため、(C) 副成分とは分けて扱うものとする。

#### (III-1) (C-1) 光反応開始剤、増感剤、光重合助剤

本発明にかかる感光性樹脂組成物においては、得られる感光性ドライフィルムレジストに現像性を付与するために、(C) 副成分として、(C-1) 光反応開始剤、増感剤、光重合助剤から選択される少なくとも1種を含有していてもよい。なお、説明の便宜上、これらをまとめて現

像性向上添加剤と称するものとする。これら現像性向上添加剤を添加することにより、得られる感光性ドライフィルムレジストを露光した場合、当該感光性ドライフィルムレジストの露光領域にて架橋反応や重合反応を促進することができる。これにより、露光領域と未露光領域との間で、感光性ドライフィルムレジストの塩基性水溶液への溶解性を十分に異なるようにすることができる。それゆえ露光後の感光性ドライフィルムレジストでは、良好なパターンを得ることが可能となり、優れた現像性を得ることが可能になる。

＜（Ａ）ベース樹脂成分として水酸基含有ベースポリマーを用いる場合＞

まず、（Ａ）ベース樹脂成分として水酸基含有ベースポリマーを用いる場合、（Ｃ－１）現像性向上添加剤としては、光反応開始剤および／または増感剤を好ましく用いることができる。このうち光反応開始剤としては、特に限定されるものではないが、具体的には、ラジカル発生剤、光カチオン発生剤、光塩基発生剤、光酸発生剤等を挙げることができる。

ラジカル発生剤としては、特に限定されるものではないが、 $g$ 線程度の長波長の光によりラジカルを発生するものが好ましく、例えば、 $2,2$ -ジメトキシ- $1,2$ -ジフェニルエタン- $1$ -オン、 $2$ -ヒドロキシ- $2$ -メチル- $1$ -フェニル-プロパン- $1$ -オン等のケトン化合物；ビス（ $2,4,6$ -トリメチルベンゾイル）-フェニルホスフィンオキサイド、ビス（ $2,6$ -ジメトキシベンゾイル）- $2,4,4$ -トリメチル-ペンチルホスフィンオキサイド等のホスフィンオキサイド化合物；ビス（ $2,4$ -シクロペンタジエン- $1$ -イル）-ビス（ $2,6$ -



ジフルオロー３－（１Ｈ－ピロール－１－イル）－フェニル）チタニウム等のチタノセン化合物；等を挙げることができる。特に、感度の高いホスフィンオキサイド化合物やチタノセン化合物を用いることが好ましい。

5       また、上記光カチオン発生剤としては、特に限定されるものではないが、例えば、ジメトキシアントラキノンスルホン酸のジフェニルヨードニウム塩等のジフェニルヨードニウム塩類、トリフェニルスルフォニウム塩類、ピリリニウム塩類、トリフェニルオニウム塩類、ジアゾニウム塩類等を挙げることができる。なお、上記塩類の他に、カチオン硬化  
10       性の高い脂環式エポキシやビニルエーテル化合物を混合してもよい。

      さらに、上記光塩基発生剤としては、特に限定されるものではないが、ニトロベンジルアルコールまたはジニトロベンジルアルコールとイソシアナートとの反応により得られるベンジルアルコール－ウレタン化合物；ニトロ－１－フェニルエチルアルコールまたはジニトロ－１－フェ  
15       ニルエチルアルコールとイソシアナートとの反応により得られるフェニルアルコール－ウレタン化合物；ジメトキシ－２－フェニル－２－プロパノールとイソシアナートとの反応により得られるプロパノール－ウレタン化合物；等を挙げることができる。

      また、上記光酸発生剤としては、特に限定されるものではないが、ヨードニウム塩、スルフォニウム塩、オニウム塩等のスルホン酸を発生させる化合物；ナフトキノンジアジド等のカルボン酸を発生させる化合物；等を挙げることができる。あるいは、ジアゾニウム塩やビス（トリクロロメチル）トリアジン類等の化合物は、光の照射によりスルホン基を生成させることができるので、これらの化合物を用いることもまた好ま  
20

しい。

一方、上記増感剤としては、特に限定されるものではないが、ミヒラ  
ケトン、ビス-4, 4'-ジエチルアミノベンゾフェノン、3, 3'-  
カルボニルビス(7-ジエチルアミノ)クマリン、2-(p-ジメチル  
5 アミノスチリル)キノリン、4-(p-ジメチルアミノスチリル)キノ  
リン等を挙げるができる。

上記光反応開始剤および／または増感剤は、単独で用いてもよいし2  
種類以上を適宜組み合わせ用いてもよい。例えば、ラジカル発生剤と  
増感剤とを組み合わせ用いる場合には、効果的に感度を上げられる点  
10 から、ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィン  
オキサイド等のパーオキサイドと3, 3', 4, 4'-テトラ(t-ブ  
チルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノンとの組合せを好適に用いる  
ことができる。

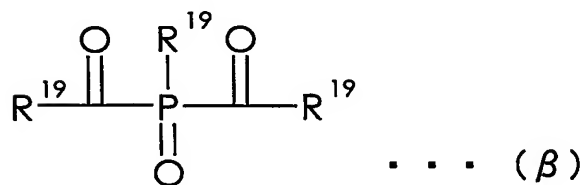
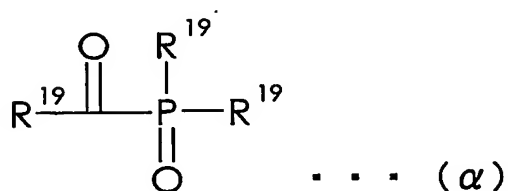
本発明にかかる感光性樹脂組成物においては、(A)ベース樹脂成分  
15 としてベースポリマーを用いる場合、上記光反応開始剤および／または  
増感剤の含有量(添加量)は、特に限定されるものではないが、必須成  
分すなわち上記(A)ベース樹脂成分および(B)(メタ)アクリル系  
化合物の総重量100重量部に対して、0.001~10重量部の範囲  
内で含有することが好ましく、0.01~10重量部の範囲内で含有す  
20 ることがより好ましい。上記光反応開始剤および／または増感剤の含有  
量が、必須成分の総重量100重量部に対して、0.001重量部未満  
である、あるいは、10重量部を超えると、増感効果が得られず、現像  
性に対して悪い影響を及ぼす可能性があるため好ましくない。

<(A)ベース樹脂成分として(A-3)感光性IMASOを用いる

場合＞

次に、(A) ベース樹脂成分として (A-3) 感光性 IMASO を用いる場合、(C-1) 現像性向上添加剤としては、光反応開始剤、増感剤、および光重合助剤から選択される少なくとも1種を好ましく用いることができる。このうち光反応開始剤としては、特に限定されるものではないが、具体的には、例えば、光により g 線程度の長波長の光によりラジカルを発生する化合物（上記ラジカル発生剤）を挙げることができる。

(A-3) 感光性 IMASO を用いる場合に好ましいラジカル発生剤としては、より具体的には、次に示す一般式 ( $\alpha \cdot \beta$ )



(ただし、何れも式中、 $\text{R}^{19}$ は、 $\text{C}_6\text{H}_5-$ 、 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)-$ 、 $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2-$ 、 $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3-$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{C}-$ 、 $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2-$ 、メトキシ基、またはエトキシ基を示す。)

で表されるアシルフォスフィンオキシド化合物を挙げることができる。

上記アシルフォスフィンオキシド化合物より発生したラジカルは、2結合を有する反応基（ビニル・アクロイル・メタクロイル・アリル等）と反応し架橋を促進する。特に、一般式 ( $\beta$ ) で表されるアシルフォス

フィンオキシド化合物は、 $\alpha$ 開裂により、4個のラジカルを発生させるため好ましい（なお、一般式（ $\alpha$ ）のアシルフォスフィンオキシド化合物は、2個のラジカルを発生させる）。

上記光反応開始剤の具体的な例は、特に限定されるものではないが、  
5 例えば、ビス（2，4，6-トリメチルベンゾイル）-フェニルフォスフィンオキサイド、3，3'，4，4'-テトラ（*t*-ブチルパーオキシカルボニル）ベンゾフェノン、2，2-ジメトキシ-1，2-ジフェニルメタン-1-オン、ビス（ $\eta$ 5-2，4-シクロペンタンジエン-1-イル）-ビス（2，6-ジフルオロ-3-（1H-ピロール-1-イル）-フェニル）チタニウム等を挙げることができる。  
10

また、上記アシルフォスフィンオキシド化合物は、ラジカル開始剤として種々のパーオキサイドを後述する増感剤と組み合わせて用いることができる。特に、3，3'，4，4'-テトラ（*t*-ブチルパーオキシカルボニル）ベンゾフェノンと増感剤との組合せが特に好ましい。

15 上記光反応開始剤の配合量は、感光性（現像性）を付与できる量であれば特に限定されるものではないが、具体的には、上記（A-3）感光性IMASO100重量部に対して、0.001～10重量部の範囲内で配合することが好ましく、0.01～10重量部の範囲内で配合することがより好ましい。この範囲内から外れると、十分な感光性を実現で  
20 きない場合がある。

また、（A）ベース樹脂成分として（A-3）感光性IMASOを用いる場合、（C-1）現像性向上添加剤として増感剤を配合することで、所望の感光感度を達成することができる。この増感剤としては、具体的には、例えば、ミヒラケトン、ビス-4，4'-ジエチルアミノベン

ゾフェノン、ベンゾフェノン、カンファーキノン、ベンジル、4, 4'-ジメチルアミノベンジル、3, 5-ビス (ジエチルアミノベンジリデン) -N-メチル-4-ピペリドン、3, 5-ビス (ジメチルアミノベンジリデン) -N-メチル-4-ピペリドン、3, 5-ビス (ジエチルアミノベンジリデン) -N-エチル-4-ピペリドン、3, 3'-カルボニルビス (7-ジエチルアミノ) クマリン、リボフラビンテトラブチレート、2-メチル-1-[4-(メチルチオ) フェニル] -2-モルフォリノプロパン-1-オン、2, 4-ジメチルチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2, 4-ジイソプロピルチオキサントン、3, 5-ジメチルチオキサントン、3, 5-ジイソプロピルチオキサントン、1-フェニル-2-(エトキシカルボニル) オキシイミノプロパン-1-オン、ベンゾインエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンズアントロン、5-ニトロアセナフテン、2-ニトロフルオレン、アントロン、1, 2-ベンズアントラキノン、1-フェニル-5-メルカプト-1H-テトラゾール、チオキサンテン-9-オン、10-チオキサンテノン、3-アセチルインドール、2, 6-ジ (p-ジメチルアミノベンザル) -4-カルボキシシクロヘキサノン、2, 6-ジ (p-ジメチルアミノベンザル) -4-ヒドロキシシクロヘキサノン、2, 6-ジ (p-ジエチルアミノベンザル) -4-カルボキシシクロヘキサノン、2, 6-ジ (p-ジエチルアミノベンザル) -4-ヒドロキシシクロヘキサノン、4, 6-ジメチル-7-エチルアミノクマリン、7-ジエチルアミノ-4-メチルクマリン、7-ジエチルアミノ-3-(1-メチルベンゾイミダゾリル) クマリン、3-(2-ベンゾイミダゾリル) -7-ジエチルアミノクマリン、3-(2-ベンゾチアゾリル)

ー7-ジエチルアミノクマリン、2-（p-ジメチルアミノスチリル）  
ベンゾオキサゾール、2-（p-ジメチルアミノスチリル）キノリン、  
4-（p-ジメチルアミノスチリル）キノリン、2-（p-ジメチルア  
ミノスチリル）ゼンゾチアゾール、2-（p-ジメチルアミノスチリル  
5）-3, 3-ジメチル-3H-インドール等を挙げることができるが、  
これらに限定されるものではない。これら増感剤は、単独で用いても良  
いし、2種類以上を適宜混合して用いてもよい。

上記増感剤の配合量は、増感効果を発揮できる量であれば特に限定さ  
れるものではないが、具体的には、（A-3）感光性IMASO100  
10重量部に対し、0.1～50重量部の範囲内で配合すること好ましく、  
0.3～20重量部の範囲内で配合することがより好ましい。上記の範  
囲を逸脱すると、増感効果が得られなかったり、現像性に好ましくない  
影響を及ぼしたりすることがある。

さらに、（A）ベース樹脂成分として（A-3）感光性IMASOを  
15用いる場合、（C-1）現像性向上添加剤として光重合助剤を配合する  
ことで、実用に供しうる感光感度を達成することができる。この光重合  
助剤としては、具体的には、例えば、4-ジエチルアミノエチルベンゾ  
エート、4-ジメチルアミノエチルベンゾエート、4-ジエチルアミノ  
プロピルベンゾエート、4-ジメチルアミノプロピルベンゾエート、4  
20-ジメチルアミノイソアミルベンゾエート、N-フェニルグリシン、N  
-メチル-N-フェニルグリシン、N-（4-シアノフェニル）グリシ  
ン、4-ジメチルアミノベンゾニトリル、エチレングリコールジチオグ  
リコレート、エチレングリコールジ（3-メルカプトプロピオネート）  
、トリメチロールプロパンチオグリコレート、トリメチロールプロパン

トリ（３－メルカプトプロピオネート）、ペンタエリスリトールテトラ  
チオグリコレート、ペンタエリスリトールテトラ（３－メルカプトプロ  
ピオネート）、トリメチロールエタントリチオグリコレート、トリメチ  
ロールプロパントリチオグリコレート、トリメチロールエタントリ（３  
5 ーメルカプトプロピオネート）、ジペンタエリスリトールヘキサ（３－  
メルカプトプロピオネート）、チオグリコール酸、 $\alpha$ －メルカプトプロ  
ピオン酸、*t*－ブチルペルオキシベンゾエート、*t*－ブチルペルオキシ  
メトキシベンゾエート、*t*－ブチルペルオキシニトロベンゾエート、*t*  
ーブチルペルオキシエチルベンゾエート、フェニルイソプロピルペルオ  
10 キシベンゾエート、ジ*t*－ブチルジペルオキシイソフタレート、トリ*t*  
ーブチルトリペルオキシトリメリテート、トリ*t*－ブチルトリペルオキ  
シトリメシテート、テトラ*t*－ブチルテトラペルオキシピロメリテート  
、２，５－ジメチル－２，５－ジ（ベンゾイルペルオキシ）ヘキサン、  
３，３′，４，４′－テトラ（*t*－ブチルペルオキシカルボニル）ベン  
15 ズフェノン、３，３′，４，４′－テトラ（*t*－アミルペルオキシカルボ  
ニル）ベンゾフェノン、３，３′，４，４′－テトラ（*t*－ヘキシルペ  
ルオキシカルボニル）ベンゾフェノン、２，６－ジ（*p*－アジドベンザ  
ル）－４－ヒドロキシシクロヘキサノン、２，６－ジ（*p*－アジドベン  
20 ザル）－４－カルボキシシクロヘキサノン、２，６－ジ（*p*－アジドベ  
ンザル）－４－メトキシシクロヘキサノン、２，６－ジ（*p*－アジドベ  
ンザル）－４－ヒドロキシメチルシクロヘキサノン、３，５－ジ（*p*－  
アジドベンザル）－１－メチル－４－ピペリドン、３，５－ジ（*p*－ア  
ジドベンザル）－４－ピペリドン、３，５－ジ（*p*－アジドベンザル）－  
N－アセチル－４－ピペリドン、３，５－ジ（*p*－アジドベンザル）－

N-メトキシカルボニル-4-ピペリドン、2, 6-ジ (p-アジドベン  
 ザル) -4-ヒドロキシシクロヘキサノン、2, 6-ジ (m-アジド  
 ベンザル) -4-カルボキシシクロヘキサノン、2, 6-ジ (m-アジ  
 ドベンザル) -4-メトキシシクロヘキサノン、2, 6-ジ (m-アジ  
 5 ドベンザル) -4-ヒドロキシメチルシクロヘキサノン、3, 5-ジ (m-アジドベンザル) -N-メチル-4-ピペリドン、3, 5-ジ (m-アジドベンザル) -4-ピペリドン、3, 5-ジ (m-アジドベンザル) -N-アセチル-4-ピペリドン、3, 5-ジ (m-アジドベンザル) -N-メトキシカルボニル-4-ピペリドン、2, 6-ジ (p-ア  
 10 ジドシンナミリデン) -4-ヒドロキシシクロヘキサノン、2, 6-ジ (p-アジドシンナミリデン) -4-カルボキシシクロヘキサノン、2, 6-ジ (p-アジドシンナミリデン) -4-シクロヘキサノン、3, 5-ジ (p-アジドシンナミリデン) -N-メチル-4-ピペリドン、4, 4'-ジアジドカルコン、3, 3'-ジアジドカルコン、3, 4'-  
 15 -ジアジドカルコン、4, 3'-ジアジドカルコン、1, 3-ジフェニル-1, 2, 3-プロパントリオ-2- (o-アセチル) オキシム、1, 3-ジフェニル-1, 2, 3-プロパントリオ-2- (o-n-プロピルカルボニル) オキシム、1, 3-ジフェニル-1, 2, 3-プロパントリオ-2- (o-メトキシカルボニル) オキシム、1, 3-  
 20 ジフェニル-1, 2, 3-プロパントリオ-2- (o-エトキシカルボニル) オキシム、1, 3-ジフェニル-1, 2, 3-プロパントリオ-2- (o-ベンゾイル) オキシム、1, 3-ジフェニル-1, 2, 3-プロパントリオ-2- (o-フェニルオキシカルボニル) オキシム、1, 3-ビス (p-メチルフェニル) -1, 2, 3-プロパントリ



オン-2-(*o*-ベンゾイル)オキシム、1,3-ビス(*p*-メトキシフェニル)-1,2,3-プロパントリオン-2-(*o*-エトキシカルボニル)オキシム、1-(*p*-メトキシフェニル)-3-(*p*-ニトロフェニル)-1,2,3-プロパントリオン-2-(*o*-フェニルオキシカルボニル)オキシム等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。また、別の助剤として、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリエタノールアミン等のトリアルキルアミン類を用いることもできる。これら光重合助剤は、単独で用いても良いし、2種類以上を適宜混合して用いてもよい。

上記光重合助剤の配合量は、実用に供しうる感光感度を発揮できる量であれば特に限定されるものではないが、具体的には、(A-3)感光性IMASO100重量部に対し、0.1~50重量部配合されることが好ましく、0.3~20重量部の範囲がさらに好ましい。上記範囲を逸脱すると、目的とする増感効果が得られなかったり、現像性に好ましくない影響を及ぼしたりすることがある。

#### (III-2) (C-2) 難燃剤

本発明にかかる感光性樹脂組成物は、硬化後の感光性ドライフィルムレジストに難燃性を付与するために、(C-2)副成分として難燃剤を含有してもよい。この難燃剤としては、特に限定されるものではないが、リン酸エステル、縮合リン酸エステル、リン-窒素含有化合物等のリン系化合物；含臭素有機化合物等のハロゲン系化合物；シロキサン構造を含むシロキサン(シリコーン)化合物；等を挙げることができる。これら難燃剤は単独で用いてもよいし2種類以上を適宜組み合わせて用いてもよい。

### <リン系化合物>

難燃剤として用いられるリン系化合物としては、特に限定されるものではないが、難燃性を効果的に付与できる点から、そのリン含量は5.0重量%以上であることが好ましく、7.0重量%以上であることがより好ましい。

上記リン系化合物としては、具体的には、ホスフィン、ホスフィンオキサイド、ホスファゼン化合物、リン酸エステル（縮合リン酸エステルも含む）、亜リン酸エステル等のリン系化合物や、リン原子および窒素原子を分子内に有するリン-窒素含有化合物等を挙げることができる。特に、（A）ベース樹脂成分として（A-3）感光性IMASOを用いる場合には、当該感光性IMASOとの相溶性の点から、上記の化合物の中でも、ホスフィンオキサイド、またはリン酸エステル（縮合リン酸エステルも含む）がより好ましく用いられる。

さらに、一般に、リン系化合物は加圧加湿条件下で加水分解することがあるため、得られる感光性樹脂組成物や感光性ドライフィルムレジストに難燃性を付与できるだけでなく、それ自体耐加水分解性を有する点から、エステル構造を有する化合物を好ましく用いることができる。

具体的には、例えば、TPP（トリフェニルホスフェート）、TCP（トリクレジルホスフェート）、TXP（トリキシレニルホスフェート）、CDP（クレジルジフェニルホスフェート）、PX-110（クレジル2,6-キシレニルホスフェート）（何れも商品名、大八化学製）等のリン酸エステル；CR-733S（レゾシノールジホスフェート）、GR-741、CR-747、PX-200（何れも商品名、大八化学製）等の非ハロゲン系縮合リン酸エステル；ビスコートV3PA（

101

商品名、大阪有機化学工業製）、MR-260（商品名、大八化学製）等のリン酸（メタ）アクリレート；亜リン酸トリフェニルエステル等の亜リン酸エステル等を挙げることができる。

5 また、上記エステル構造を有するリン系化合物ではなく、他のリン系化合物を用いた場合でも、含臭素化合物とリン系化合物とを併用すると、難燃性の付与と耐加水分解性との双方を実現することが可能となる。

#### ＜ハロゲン系化合物＞

10 難燃剤として用いられるハロゲン系化合物としては、特に限定されるものではないが、難燃性を効果的に付与できる点から、ハロゲン含量は15%重量以上であることが好ましく、20%重量以上であることがより好ましく、30%重量以上であることがさらに好ましく、40%重量以上であることが特に好ましく、50%重量以上であることが特に好ましい。難燃性の向上という点からは、ハロゲン含量は多ければ多いほど好ましい。

15 上記ハロゲン系化合物に含まれるハロゲンとしては、特に塩素または臭素を含む有機化合物が一般的に用いられるが、難燃性の付与という面から、臭素を含む化合物（含臭素有機化合物）であることが好ましい。含臭素有機化合物としては、具体的には、例えば、ニューフロンティアBR-30、BR-30M、BR-31、BR-42M（何れも商品名  
20 、第一工業製薬製）等の臭素系モノマー（特に、含臭素（メタ）アクリル系化合物）；ピロガードSR-245（商品名、第一工業製薬製）等の臭素化芳香族トリアジン；ピロガードSR-250、SR-400A（何れも商品名、第一工業製薬製）等の臭素化芳香族ポリマー；ピロガードSR-990A（商品名、第一工業製薬製）等の臭素化芳香族化合

物；等が挙げられるが特に限定されるものではない。

また、難燃剤としては、上記ハロゲン系化合物とリン系化合物とにまたがる化合物であってもよい。すなわち、1分子中にハロゲン原子を有するリン系化合物であってもよい。このような化合物としては、具体的

5 には、CLP（トリス（2-クロロエチル）ホスフェート）、TMCP  
P（トリス（クロロプロピル）ホスフェート）、CRP（トリス（ジクロロプロピル）ホスフェート）、CR-900（トリス（トリプロモネオペンチル）ホスフェート）（何れも商品名、大八化学製）等の含ハロゲンリン酸エステルや含ハロゲン縮合リン酸エステル等が挙げられるが

10 特に限定されるものではない。

#### <シロキサン化合物>

難燃剤として用いられるシロキサン化合物（シリコン化合物）としては、特に限定されるものではないが、難燃性に加えて耐熱性も効果的に付与できる点から、芳香環を高比率で含有するオルガノポリシロキサン化合物であることが好ましく、全有機置換基のうちフェニル基を10

15 %以上、好ましくは20%以上、より好ましくは25%以上含有するオルガノポリシロキサン化合物であることがより好ましい。フェニル基の含有率が小さければ難燃の効果は小さくなり、フェニル基の含有率が高ければ高いほど、難燃の効果が高くなり望ましい。

20 また、フェニル基の含有率の低いオルガノポリシロキサン化合物を難燃剤として用いた場合、（A）ベース樹脂成分や（B）（メタ）アクリル系化合物に対する分散性や相溶性が悪い傾向にある。そのため、本発明にかかる感光性樹脂組成物をフィルム化した場合には、屈折率の異なる複数成分が相分離した透明性の低いフィルムや、不透明なフィルムし

## 103

か得られない傾向にある。さらに、このようなフェニル基の含有率の低いオルガノポリシロキサン化合物を用いる場合、添加する量を多くしないと十分な難燃効果が得られにくい、逆に添加量を多くすると、得られる感光性ドライフィルムレジストの硬化後の機械強度等といった書物性  
5 性が大幅に低下してしまう傾向がある。

難燃剤として、上記オルガノポリシロキサン化合物を用いると、燃焼時に有害ガスを発生しないで感光性樹脂組成物の難燃化を実現させることができる。含ハロゲン化合物を含有する感光性樹脂組成物の場合は、難燃化は実現できるものの燃焼時に有害なハロゲン系ガスを発生する  
10 という欠点がある。

上記オルガノポリシロキサン化合物の構造は、一般的に、3官能性シロキサン単位（T単位）と、2官能性シロキサン単位（D単位）と、4官能性シロキサン単位（Q単位）との組合せからなっているが、本発明で難燃剤として好ましく用いられるオルガノシロキサン化合物の良好な  
15 組合せとしては、T/D系、T/D/Q系、D/Q系等のD単位を含有する系を挙げることができる。これらの組合せであれば、良好な難燃性を実現することができる。

ただし、D単位は、上記何れの組合せの場合でも10～80モル%の範囲内で含有される必要があり、10～70モル%の範囲内であることがより好ましい。D単位の含有率が10モル%未満であると、オルガノ  
20 ポリシロキサン化合物に付与される可撓性が乏しく、その結果、十分な難燃性を得ることができない。また、D単位の含有率が80モル%を超えると、（A）ベース樹脂成分に対する分散性や溶解性が低下し、感光性樹脂組成物の外観および光学的透明度や強度が低下する。

## 104

上記好ましいD単位の含有率から見れば、T/D系の場合では、T単位の含有率は30～90モル%の範囲内であればよく、T/D/Q系あるいはD/Q系の場合では、T単位の含有率は0～89.99モル%の範囲内、好ましくは10～79.99モル%の範囲内であればよく、Q単位の含有率は0.01～50モル%の範囲内であればよい。

空間の自由度さえ確保されていれば、難燃性を実現するためには、酸化度の高いQ単位をより多量に含有している方がより有利である。しかしながら、オルガノポリシロキサン化合物中に含有されるQ単位の比率が60モル%を超えると、無機微粒子的な性質が強くなりすぎるため、

(A) 感光性IMASO中への分散性が不良となる。それゆえ、T/D/Q系あるいはD/Q系の場合では、Q単位の比率は上記の上限以下に抑える必要がある。

上記シロキサン単位の含有率の好ましい範囲から、難燃性、加工性、成形品の性能などのバランスを考慮すれば、オルガノポリシロキサン化合物に含まれるフェニルシロキサン構造の全重量のうち、40～80重量%をT単位が占めるような化合物を選択することが特に望ましい。

ここで、好ましいシロキサン単位を例示すると、3官能性シロキサン単位(T単位)としては、具体的には、例えば、 $C_6H_5SiO_{3/2}$ 、 $CH_3SiO_{3/2}$ 等を挙げることができ、2官能性シロキサン単位(D単位)としては、具体的には、例えば、 $(C_6H_5)_2SiO_{2/2}$ 、 $(CH_3)C_6H_5SiO_{2/2}$ 、 $(CH_3)_2SiO_{2/2}$ 等を挙げることができる。

上記シロキサン単位のうち、可撓性を付与するD単位であるジメチルシロキサン単位( $(CH_3)_2SiO_{2/2}$ )は、シリコーン樹脂に可撓性を付与する効果は最も大きいものの、あまりこの部位が多すぎると難燃性が

低下する傾向がある。そのため、多量に含有させることは望ましくない。したがって、ジメチルシロキサン単位は、D単位中60モル%以下に抑えることが好ましい。

また、上記シロキサン単位のうち、メチルフェニルシロキサン単位 (5  $(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{2/2}$ ) は、可撓性を付与できると同時に、フェニル基の含有率を高くすることができるため最も好ましい。

一方、ジフェニルシロキサン単位 ( $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}_{2/2}$ ) は、フェニル基の含有率を高く維持できる点で優れるが、嵩高いフェニル基が一つのSi上に密集した構造であるため、多量に配合すると立体障害の大きな構造をオルガノポリシロキサン分子にもたらす。このような立体障害の大きな構造は、シロキサン骨格の空間的自由度を低下させることになり、芳香環相互のカップリングによる難燃化機構が作用するために必要な芳香環同士の重なりが困難になる。その結果、オルガノポリシロキサン化合物の難燃化効果を低下させる場合がある。

15 上記各理由から、オルガノポリシロキサン化合物に含有させるD単位は、上記の範囲を満たすようにして使用すればよいが、主としてメチルフェニルシロキサン単位を含有させることが好ましい。

上記オルガノポリシロキサン化合物がフェニルシロキサン構造を含む場合には、その重量平均分子量は300～50000の範囲内であることが好ましく、400～30000の範囲内であることがより好ましい。重量平均分子量が300未満では、感光性樹脂組成物がBステージ状態にあるときに染み出してくることがあるため好ましくない。一方、50000を超えると、感光性樹脂組成物の現像液への溶解性が低下し、現像時間が長くなり加工性が低下することがある。

上記オルガノポリシロキサン化合物は、公知の方法で製造することができる。例えば、原料として、加水分解縮合反応により上記の各シロキサン単位を形成し得るオルガノクロロシランおよび／またはオルガノアルコキシシラン、あるいはその部分加水分解縮合物（まとめてシラン化合物と称する）を用い、これらシラン化合物の全ての加水分解性基（クロル基、アルコキシ基等）を加水分解するのに十分な量の過剰の水と、上記シラン化合物および生成するオルガノポリシロキサン化合物を溶解可能な有機溶媒と混合溶液を調製し、この混合溶液に上記シラン化合物を添加、混合し、加水分解縮合反応させることで得ることができる。

所望の重量平均分子量を有するオルガノポリシロキサン化合物を得るには、反応温度および時間、水、有機溶剤の配合量等の条件を調節すればよい。得られたオルガノポリシロキサン化合物は、使用する際、不要な有機溶剤を除去し、粉体化して使用してもよい。

上記オルガノポリシロキサン化合物のより具体的な例としては、信越シリコーン（株）製の商品名KF50-100S、KF54、KF56、HIVAC F4、HIVAC F5、X-22-1824B、KR211、KR311等を挙げることができる。これら化合物は単独で用いてもよいし、2種類以上を適宜混合して用いてもよい。

#### <難燃剤の含有量>

本発明にかかる感光性樹脂組成物においては、上記難燃剤の含有量（添加量）は、特に限定されるものではないが、（A）ベース樹脂成分としてベースポリマーを用いる場合には、必須成分すなわち上記（A）ベース樹脂成分および（B）（メタ）アクリル系化合物の総重量100重量部に対し、1～100重量部の範囲内とすることが好ましく、1～5



## 107

0重量部の範囲内とすることがより好ましく、1～40重量部の範囲内とすることが特に好ましい。

上記難燃剤が、必須成分の総重量100重量部に対して1重量部未満であると、十分な難燃効果が得られないため好ましくない。一方、10  
5 0重量部を超えると、Bステージ（半硬化）状態の感光性ドライフィルムレジストにベタツキが見られたり、熱圧着時に樹脂が染み出しやすくなったりする場合があります、さらに硬化物の物性に悪影響を与える傾向があるため好ましくない。

一方、（A）ベース樹脂成分として（A-3）感光性IMASOを用  
10 いる場合には、（A-3）感光性IMASO100重量部および上記（B）（メタ）アクリル系化合物を5～200重量部に対して、5～200重量部の範囲内で含むことが好ましく、5～50重量部の範囲内で含むことがより好ましい。換言すれば、（A-3）感光性IMASOおよび上記（B）（メタ）アクリル系化合物の合計重量を基準として5～2  
15 00重量%の範囲内であることが好ましく、5～50重量%の範囲内であることがより好ましい。

上記難燃剤の含有比率が5重量%より少ないと感光性ドライフィルムレジストに対して硬化後に難燃性を付与することが難しくなる傾向がある。一方、200重量%より多いと、感光性ドライフィルムレジストの  
20 硬化後の機械特性が悪くなり、光硬化性が低下する傾向があり好ましくない。

また、難燃剤として、ハロゲン系化合物を用いた場合には、三酸化アンチモンおよび／または五酸化アンチモンを添加することが好ましい。これら酸化アンチモンは、プラスチックの熱分解開始温度域で難燃剤か

## 108

らハロゲン原子を引き抜いてハロゲン化アンチモンを形成する。そのため、相乗的に難燃性を上げることができる。上記酸化アンチモンの添加量は、(A-3) 感光性 IMASO および上記 (B) (メタ) アクリル系化合物、並びに (C-2) 難燃剤 (ハロゲン系化合物) の合計重量を基準として 0.1 ~ 10 重量% の範囲内であることが好ましく、1 ~ 6 重量% の範囲内であることがより好ましい。

上記三酸化アンチモンや五酸化アンチモン等の酸化アンチモンは、白色粉末で有機溶媒に溶解しない。そのため、その粉末の粒径は 100  $\mu$ m 以下であることが好ましい。100  $\mu$ m 以上であると、添加した感光性樹脂組成物が白濁する。そのため、得られる感光性ドライフィルムレジスト等に難燃性を付与することはできるが、透明性および現像性が低下する傾向にある。さらに、上記酸化アンチモンの粉末の粒径が 50  $\mu$ m 以下、好ましくは 10  $\mu$ m 以下、より好ましくは 5  $\mu$ m 以下であれば、得られる感光性ドライフィルムレジスト等の透明性を失うことなく難燃性を向上することができる。

上記粒径が 50  $\mu$ m 以下の五酸化アンチモンとしては、サンエポック NA-3181、NA-4800、NA-1030、NA-1070L (何れも商品名、日産化学製) 等が挙げられる。

上記酸化アンチモンは、粉末のまま感光性樹脂組成物に混入してもよいし、感光性樹脂組成物中で粉末が沈降するようであれば、粉末を有機溶媒に分散させ、ゾル状にしてから混入してもよい。ゾル状にするための具体的な方法としては、酸化アンチモンの粉末とともに分散剤を有機溶媒に添加し、ネットワークを形成して粉末の沈降を防ぐ方法を挙げることができる。この分散剤としては、気相法シリカ (二酸化ケイ素) お

よびアルミナ（三酸化アルミニウム）の混合物を好ましく用いることができる。この分散剤は、酸化アンチモンの全重量の2～5倍重量添加することが好ましい。

（III-3）（C-3）エポキシ樹脂

5       本発明にかかる感光性樹脂組成物は、（C）副成分として（C-3）エポキシ樹脂を含有してもよい。本発明にかかる感光性樹脂組成物がエポキシ樹脂を含有していれば、得られる感光性ドライフィルムレジストにおいて、銅箔やポリイミドフィルム等への接着性を向上することができる。

10       本発明で用いられるエポキシ樹脂としては、エポキシ基を分子内に有する樹脂であれば特に限定されるものではないが、具体的には、例えば、エピコート828、834、1001、1002、1003、1004、1005、1007、1010、1100L（何れも商品名、ジャパンエポキシレジン（株）製）等のビスフェノールA型エポキシ樹脂；  
15       エピコート5050、5051、5051H（何れも商品名、ジャパンエポキシレジン（株）製）等の臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂；ESC N-220L、220F、220H、220HH、180H65、180S65（何れも商品名、ジャパンエポキシレジン（株）製）、等のオークレゾールノボラック型エポキシ樹脂；1032H60（商  
20       品名、ジャパンエポキシレジン（株）、トリスヒドロキシフェニルメタンノボラック型）、EP PN-502H（商品名、日本化薬（株）製、トリスヒドロキシフェニルメタンノボラック型）、ES N-375、ES N-185（何れも商品名、新日鐵化学（株）製、ナフタレンアラルキルノボラック型）、157S70（商品名、ジャパンエポキシレジン

## 110

(株) 製、ビスフェノール A ノボラック型) 等のノボラック型エポキシ樹脂; YX4000H (商品名、ジャパンエポキシレジン (株) 製) 等のビスフェノール型エポキシ樹脂; 等を挙げることができる。

また、上記主たる種類のエポキシ樹脂以外に、ビスフェノール A グリシジルエーテル型エポキシ樹脂、ビスフェノール F グリシジルエーテル型エポキシ樹脂、ノボラックグリシジルエーテル型エポキシ樹脂等、グリシジレステル型エポキシ樹脂等、グリシジレステル型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、環状脂肪族エポキシ樹脂、芳香族型エポキシ樹脂、ハロゲン化エポキシ樹脂等も用いることができる。

特に、(A) ベース樹脂成分として、(A-3) 感光性 IMASO を用いる場合には、上記主たる種類のエポキシ樹脂に加えて、グリシジルアミン型エポキシ樹脂も主たる種類のエポキシ樹脂として用いることができる。グリシジルアミン型エポキシ樹脂としては、具体的には、例えば、テトラフェニロールエタン 1031S (商品名、ジャパンエポキシレジン (株) 製)、YGD414S (商品名、東都化成 (株) 製)、トリスヒドロキシフェニルメタン EPPN502H (商品名、日本化薬 (株) 製)、特殊ビスフェノール VG3101L (商品名、三井化学 (株) 製)、特殊ナフトール NC7000 (商品名、日本化薬 (株) 製)、TETRAD-X、TETRAD-C (何れも商品名、三菱瓦斯化学 (株) 製) 等が挙げられる。

本発明にかかる感光性樹脂組成物においては、上述した各種エポキシ樹脂は、単独で用いてもよいし、2 種類以上を適宜組み合わせて用いてもよい。

本発明にかかる感光性樹脂組成物においては、上記エポキシ樹脂の含

## 1 1 1

有量（添加量）は、特に限定されるものではないが、（A）成分（ベースポリマー）100重量部に対して1～100重量部の範囲内で含有させることが好ましく、1～50重量部の範囲内で含有させることがより好ましく、2～30重量部の範囲内で含有させることが特に好ましい。

5       上記エポキシ樹脂の含有量が（A）成分100重量部に対し1重量部未満であると、得られる感光性ドライフィルムレジストの接着性が低下するため好ましくない。一方、100重量部を超えると、得られる感光性ドライフィルムレジストの耐熱性および耐屈曲性の低下を引き起こす可能性があるため好ましくない。

10       また、（A）ベース樹脂成分として、（A-3）感光性IMASOを用いる場合には、上記エポキシ樹脂と、二重結合・三重結合とを分子内に持っている化合物とを混合して用いることもできる。このような化合物としては、特に限定されるものではないが、具体的には、例えば、アリルグリシジルエーテル、グリシジルアクリレート、グリシジルメタク  
15       レート、グリシジルビニルエーテル、プロパギルグリシジルエーテル、グリシジルプロピオレート、エチニルグリシジルエーテル等の化合物を挙げることができる。

さらに、（A）ベース樹脂成分として、（A-3）感光性IMASOを用いる場合には、上記エポキシ樹脂以外に、アクリル樹脂等の熱硬化性樹脂や、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリカーボネート等の熱可塑性樹脂を配合してもよい。また、エポキシ樹脂以外の熱硬化性樹脂として、ビスマレイミド、ビスアリルナジイミド、フェノール樹脂、シアナート樹脂等を配合すれば、より良好な物性が得られるため好ましい。

20

## 1 1 2

## (III-4) (C-4) 硬化促進剤および／または硬化剤

本発明にかかる感光性樹脂組成物において、(C) 副成分として (C-3) エポキシ樹脂を用いた場合、得られる感光性ドライフィルムレジストの硬化を効率良く行うために、感光性樹脂組成物に (C-4) 硬化促進剤および／または硬化剤を添加してもよい。これらを配合すれば、  
5 より好ましい物性の硬化物が得られるため望ましい。

これら (C-4) 硬化促進剤および／または硬化剤は、エポキシ樹脂の硬化を効率良く行うことができるものであれば特に限定されないが、例えば、イミダゾール系化合物、酸無水物、第3級アミン類、ヒドラジン類、芳香族アミン類 (4, 4'-ジアミノジフェニルメタンや4, 4'-  
10 -ジアミノジフェニルスルホン等)、フェノール類、トリフェニルホスフィン類、有機過酸化物等を用いることができる。また、種々のカップリング剤を用いてもよい。これらの硬化促進剤および／または硬化剤は、単独で用いてもよいし2種類以上を適宜組み合わせ用いてもよい  
15 。

本発明にかかる感光性樹脂組成物においては、上記硬化促進剤および／または硬化剤の含有量 (添加量) は、特に限定されるものではないが、(A) 成分 (ベース樹脂成分) 100重量部に対し0.1~20重量部の範囲内で含有することが好ましく、1~20重量部の範囲内で含有  
20 することがより好ましく、0.5~15重量部の範囲内で含有することが特に好ましい。上記の硬化促進剤および／または硬化剤が、(A) 成分100重量部に対して0.1重量部未満であると、エポキシ樹脂の硬化が十分に行うことができないため好ましくない。一方、20重量部を超えると耐熱性の低下を引き起こす可能性があるため好ましくない。

なお、本発明にかかる感光性樹脂組成物においては、当該感光性樹脂組成物および／または得られる感光性ドライフィルムレジストの用途に応じて、上記（C-1）光反応開始剤、増感剤、光重合助剤、（C-2）難燃剤、（C-3）エポキシ樹脂、（C-4）硬化促進剤、硬化剤以外  
5 外の成分が（C）副成分として含有されていてもよいことは言うまでもない。

#### （IV）（D）貯蔵安定用添加剤

本発明にかかる感光性樹脂組成物においては、その貯蔵安定性を向上させるために、さらに（D）貯蔵安定用添加剤を含有することが好まし  
10 い。当該（D）貯蔵安定用添加剤を添加することで、感光性樹脂組成物または感光性ドライフィルムレジストを貯蔵している間に、（A）ベース樹脂成分（特に、（A-1-3）可溶性ポリイミド樹脂）、および／または、（B）（メタ）アクリル系化合物に含有される重合性官能基（例えば、ビニル基、アクリル基、メタクリル基等）が架橋反応するのを  
15 防止または抑制することができる。なお、前述したように、この（D）貯蔵安定用添加剤も広義の副成分に含めてもよいことはいうまでもないが、便宜上、（C）副成分とは分けて扱うものとする。

上記（D）貯蔵安定用添加剤としては、上記重合性官能基の架橋反応を阻害するような添加剤であれば特に限定されるものではないが、具体的には、重合禁止剤、安定剤、酸化防止剤からなる群より選ばれる少なくとも1種の添加剤を挙げることができる。

上記重合禁止剤としては、重合禁止剤、重合抑制剤として一般的に用いられているものや公知のものであればよく、特に限定されるものではない。同じく安定剤としても、熱安定剤、光安定剤として一般的に用い

られているものや公知のものであれば、特に限定されるものではない。  
同じく酸化防止剤としても、酸化防止剤、ラジカル捕捉剤として一般的  
に用いられているものや公知のものであれば、特に限定されるものでは  
ない。

5       上記重合禁止剤、安定剤、酸化防止剤は、それぞれ別個の化合物であ  
るとは限らない。例えば、1つの化合物が重合禁止剤としても酸化防止  
剤としても用いられる場合もあり得る。したがって、上記（D）貯蔵安  
定用添加剤として用いることのできる添加剤の具体例については、重合  
禁止剤、安定剤、酸化防止剤の何れかに分類せずにまとめて例示する。

10       上記（D）貯蔵安定用添加剤としては、具体的には、例えば、ハイド  
ロキノン、メチルハイドロキノン、2, 5-ジ-*t*-ブチルハイドロキ  
ノン、*t*-ブチルハイドロキノン、2, 5-ビス（1, 1, 3, 3-テ  
トラメチルブチル）ハイドロキノン（和光純薬（株）製、商品名DOHQ）、  
2, 5-ビス（1, 1-ジメチルブチル）ハイドロキノン（和光  
15       純薬（株）製、商品名DHHQ）等のハイドロキノン系化合物；*p*-ベ  
ンゾキノン、メチル-*p*-ベンゾキノン、*t*-ブチルベンゾキノン、2  
-, 5-ジフェニル-*p*-ベンゾキノン等のベンゾキノン化合物；ペンタ  
エリスリトールテトラキス〔3-（3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒド  
ロキシフェニル）プロピオネート〕（チバ・スペシャルティ・ケミカル  
20       ズ（株）、商品名イルガノックス1010）、*N*, *N*'-ヘキサ-1  
-, 6-ジイルビス〔3-（3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフ  
ェニル）プロピオンアミド〕（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）  
製、商品名イルガノックス1098）、1, 3, 5-トリス（3, 5-  
-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル）-1, 3, 5-トリアジ



ン-2, 4, 6 (1H, 3H, 5H) -トリオン (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ (株) 製、商品名イルガノックス 3114)、ヒドロキシフェノールベンゾトリアゾール (旭電化工業 (株) 製、商品名アデカ AO-20) 等のヒンダードフェノール系化合物; 2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-p-クレゾール (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ (株) 製、商品名 TINUVIN P) 等のベンゾトリアゾール系化合物; N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミン (和光純薬 (株) 製、商品名 Q-1300)、N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩 (和光純薬 (株) 製、商品名 Q-1301) 等のニトロソアミン系化合物; フェノチアジン、ジチオベンゾイルスルフィド、ジベンジルテトラスルフィド等の有機硫黄化合物; ビス(1, 2; 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル) [ {3, 5-ビス(1, 1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシフェニル} メチル] ブチルマロネート (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ (株) 製、商品名イルガノックス 144) 等のヒンダードアミン系化合物; p-フェニレンジアミン (通称パラミン)、N, N-ジフェニル-p-フェニレンジアミン等の芳香族アミン; トリス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル) ホスファイト (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ (株) 製、商品名イルガノックス 168)、テトラキス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル) [1, 1-ビフェニル]-4, 4'-ジイルビスホスフォネート (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ (株) 製、商品名イルガノックス P-E P Q) 等のリン系化合物; 等が挙げられるが特に限定されるものではない。これら化合物は単独で用いてもよいし、2種類以上を適宜組み合わせて用いてもよい。

上記例示した化合物の中でも、特に、熱安定性の点から、ハイドロキノン系化合物、ヒンダードフェノール系化合物、ニトロソアミン系化合物、芳香族アミンの少なくとも何れかを用いることが好ましい。

5 これら化合物を（D）貯蔵安定用添加剤として用いることにより、上記重合性官能基の架橋反応を防ぐことができるため、例えば、感光性樹脂組成物をワニスとして貯蔵した場合でも、その粘度の上昇を抑えることができる。それゆえ、感光性ドライフィルムレジストとして貯蔵した場合でも貯蔵安定性を向上することができる。しかも、上記化合物を用い  
10 れば、貯蔵安定性の向上だけでなく、酸化防止効果もあるので感光性樹脂組成物の劣化を防ぐことができる。その結果、感光性樹脂組成物から得られる感光性ドライフィルムレジストの長期耐熱性や耐加水分解性を向上させることができる。

#### （V）感光性樹脂組成物の調製方法

次に、上述した感光性樹脂組成物の調製方法について具体的に説明する。  
15 本発明にかかる感光性樹脂組成物は、上記（A）成分：ベース樹脂成分および（B）成分：（メタ）アクリル系化合物、（C）成分：副成分、および（D）成分：貯蔵安定用添加剤を任意の割合で混合してなる混合物（組成物）である。このうち必須成分は（A）・（B）の各成分であり、必要に応じて（C）および／または（D）の各成分を添加す  
20 べよい。これら各成分の配合の仕方は特に限定されるものではない。なお、本発明にかかる感光性樹脂組成物を有機溶媒中で均一に溶解または分散させた溶液を、感光性樹脂組成物の有機溶媒溶液（説明の便宜上、適宜、感光性樹脂組成物溶液と略すか、または感光性樹脂組成物のワニスと称する）という。

上記感光性樹脂組成物を調製する具体的な方法は特に限定されるものではないが、有機溶媒に上記（A）～（D）成分を適宜添加して溶解または分散させることにより、上記感光性樹脂組成物溶液を調製する方法が好ましく用いられる。この方法では、有機溶媒を介して各成分を均一に混合させることができる。また、後述する感光性ドライフィルムレジストを製造する際に、当該感光性樹脂組成物を溶液（ワニス）状態で使用に供することができる。そのため、塗布乾燥する際便利である等の利点があるため好ましい。

有機溶媒に上記（A）～（D）の成分を適宜添加して溶解または分散させる条件、すなわち感光性樹脂組成物溶液の調製条件については特に限定されるものではなく、上記各成分を十分に溶解または分散できる温度や攪拌条件等を採用すればよい。

＜（A）ベース樹脂成分としてベースポリマーを用いる場合＞

上記有機溶媒としては、感光性樹脂組成物に含有される成分を溶解することができる有機溶媒であれば特に限定されるものではない。具体的には、（A）成分が水酸基含有ベースポリマーである場合、すなわち（A-1）水酸基含有ポリイミド樹脂、または（A-2）水酸基含有ポリアミド樹脂の場合には、例えば、ジオキソラン、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒；メチルアルコール、エチルアルコール等のアルコール系溶媒；等を好ましく用いることができる。これらの有機溶媒は1種のみを用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。なお、後の工程にて、上記有機溶媒の除去を行うため、上記有機溶媒としては、できるだけ沸点の低いものを選択することが、製造工程上、有利である。

ここで、(D) 貯蔵安定用添加剤を含む場合、感光性樹脂組成物溶液  
(ワニス) の粘度の調整が重要となる。具体的には、感光性樹脂組成物  
のワニスの粘度は、固形分重量比 (S c) が 30% になるようにワニス  
を調製し、その粘度を B 型粘度計で測定する。本発明にかかるワニスの  
5 粘度は 2 ~ 20 ポイズの範囲内であることが好ましい。粘度が 2 ポイズ  
未満であると、感光性ドライフィルムレジストの厚みを所望の値とする  
ことが困難になる場合がある。一方、粘度が 20 ポイズを超えると、ワ  
ニスの取扱性が低下し、加工性に劣る傾向にある。

本発明にかかる感光性樹脂組成物のワニスにおいては、調製直後の粘  
10 度 (初期粘度  $A_0$ ) と、当該ワニスを室温で 7 日間放置した場合の粘度  
(7 日間放置後の粘度  $A_1$ ) とを比較し、7 日間放置後の粘度  $A_1$  の上昇  
率が 0% 以上 20% 以下であることが好ましい。上記ワニスの粘度の上  
昇率が 20% を超えると、ワニスの取扱性が低下したり、ワニスを支持  
体フィルム上に塗布して感光性ドライフィルムレジストを製造する際の  
15 塗布・乾燥条件等が異なったりするため、生産性の面から好ましくない  
。一方で、上昇率が 0% 未満となる、すなわち、7 日間放置後にワニス  
の粘度が低下すると、感光性ドライフィルムレジストを製造する際の塗  
布・乾燥条件等が異なるため、生産性の面から好ましくない。

なお、上記室温は、加熱や冷却等を行わない平常の温度範囲 (常温)  
20 を指し、本発明では、15 ~ 25 °C の範囲内として定義する。

< (A-3) 感光性 IMASO を用いる場合 >

(A) 成分が (A-3) 感光性 IMASO である場合には、感光性樹脂組成物に用いられる有機溶媒としては、溶解性の観点から非プロトン性極性溶媒が望ましい。具体的には、例えば、N-メチル-2-ピロリ

ドン、N-アセチル-2-ピロリドン、N-ベンジル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホルトリアミド、N-アセチル-ε-カプロラクタム、ジメチルイミダゾリジノン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、γ-ブチロラクトン、ジオキサン、ジオキソラン、テトラヒドロフラン、クロロホルム、塩化メチレン等を好ましい例として挙げることができる。これら有機溶媒は単独で用いても良いし、混合系として用いることも可能である。

上記有機溶媒は、(A-3)感光性IMASO（あるいはISO）の合成反応で用いた溶媒をそのまま残留させたものでもよく、単離後の(A-3)感光性IMASOに新たに添加したものでもよい。また、塗布性を改善するために、トルエン、キシレン、ジエチルケトン、メトキシベンゼン、シクロペンタノン等の溶媒溶媒を(A-3)感光性IMASO等の各成分の溶解性に悪影響を及ぼさない範囲で混合しても差し支えない。

本発明にかかる感光性樹脂組成物の好ましい一例としては、テトラカルボン酸二無水物として、2,2'-ヘキサフルオロプロピリデンジフタル酸二無水物、2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物や群(11)で示される酸二無水物を酸二無水物の主成分として用い、ジアミンとして、m-位にアミノ基を有する芳香族ジアミンやスルホン基を有するジアミン、あるいは前記一般式(6)で示されるシロキサンジアミンをジアミン成分の一部に用いることにより得られる(A-3)感光性IMASOを含有する例を挙げることができる。

## 120

この（A－3）感光性 I M A S O の有機溶媒に対する溶解性は飛躍的に向上し、ジオキサン、ジオキソラン、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、クロロホルム、塩化メチレンのハロゲン系溶媒等のように、沸点 120℃以下の低沸点溶媒に溶解することができる。特に、感光性樹脂組成物を塗布乾燥する際、120℃以下の低沸点溶媒を用いれば、（B）（メタ）アクリル系化合物の熱重合を防ぐことができるため有利である。

## （VI）感光性ドライフィルムレジストおよびその製造方法

次に、本発明にかかる感光性ドライフィルムレジストおよびその製造方法について説明する。本発明にかかる感光性ドライフィルムレジストは、上記感光性樹脂組成物から製造されるものであれば特に限定されないが、後述するように、感光性樹脂組成物の層のみからなる単層構成、支持体フィルムおよび感光性樹脂組成物の層からなる 2 層構成（2 層構造シート）、保護フィルム、感光性樹脂組成物の層、支持体フィルムの順で積層されてなる 3 層構成（3 層構造シート）等を挙げることができる。

すなわち、本発明には、上記感光性ドライフィルムレジストからなる層を備えるとともに、感光性ドライフィルムレジストの表面を保護する保護フィルム、および感光性ドライフィルムレジストを支持する支持体フィルムの少なくとも一方を備える積層体であってもよい。また、上記支持体フィルムおよび保護フィルムは同じフィルムを併用してもよい。

上記感光性ドライフィルムレジストの製造方法についても特に限定されるものではないが、好ましい製造方法としては、上記感光性樹脂組成物溶液を支持体フィルム上に均一に塗布・乾燥して作製（形成）する方

## 1 2 1

法を挙げることができる。この方法では、上記感光性樹脂組成物溶液中の有機溶媒を乾燥により除去することで、感光性樹脂組成物をフィルム状に形成してなる感光性ドライフィルムレジストを得ることができる。

このように得られた感光性ドライフィルムレジストは、感光性樹脂組成物を半硬化状態（Bステージ）で保持したものである。それゆえ、熱ラミネート処理等の熱圧着処理を行う場合には、上記感光性ドライフィルムレジストは適度な流動性を発揮することができる。これにより、プリント配線板のパターン回路の埋め込みを好適に行うことができる。また、パターン回路を埋め込んだ後、露光処理、熱圧着処理、加熱キュアを行うことによって、完全に硬化させることができる。

＜感光性樹脂組成物の塗布および乾燥＞

上記感光性樹脂組成物溶液を塗布する方法としては、特に限定されるものではなく、公知の各種方法を用いることができる。具体的には、例えば、バーコーター等のコーティング手段を用いて塗布する方法や、各種スプレー等の吹き付け手段を用いて塗布する方法等を挙げることができる。また、塗布により形成される感光性樹脂組成物溶液の層の厚みについても特に限定されるものではなく、乾燥後の厚みが用途に応じた厚みとなるように設定すればよい。例えば、後述する実施例のように、プリント基板を製造する用途では、乾燥後の厚みが20～25 μmの範囲内にすることが好ましい。

塗布後の感光性樹脂組成物溶液の層を乾燥する方法としては、特に限定されるものではないが、加熱および／または熱風吹き付けによる方法を好ましく用いることができる。この加熱および／または熱風吹き付けによる乾燥温度は、感光性樹脂組成物に含有される硬化性基（例えば、

## 1 2 2

(メタ) アクリル基、エポキシ基、二重結合、三重結合等) が反応しない程度の温度であればよい。具体的には、180℃以下であればよく、150℃以下であることが好ましく、120℃以下であることがより好ましく、100℃以下であることが特に好ましい。また、乾燥時間は有機溶媒を除去することが可能な範囲内で、より短い時間とすることが好ましい。

## &lt;支持体フィルム&gt;

上記支持体フィルムの材料としては、特に限定されるものではないが、ポリエチレンテレフタレート (PET) フィルム、ポリフェニレンサルファイドフィルム、ポリイミドフィルム等、通常市販されている各種のフィルムが使用可能である。上記支持体フィルムのうち、ある程度の耐熱性を有し、比較的安価に手に入る点から、PETフィルムが多く用いられる。なお、支持体フィルムの感光性ドライフィルムレジストとの接合面については、密着性と剥離性とを向上させるために表面処理されているものを用いてもよい。

上記支持体フィルムの厚みは特に限定されるものではないが、5～50 μmの範囲内であることが好ましく、10～30 μmの範囲内であることがより好ましい。支持体フィルムの厚みが5 μm未満であると、支持体フィルムにしわが生じて、操作性が低下する傾向があるため好ましくない。また、支持体フィルムの厚みが50 μmを超えると、感光性ドライフィルムレジストを巻き取り難くなるため好ましくない。

## &lt;エポキシ樹脂層の形成&gt;

上記のようにして製造された感光性ドライフィルムレジストにおいては、さらに、その表面にエポキシ樹脂層を形成してもよい。このエポキ



## 1 2 3

シ樹脂層は、銅箔への接着性を向上させるために設けられる。上記エポキシ樹脂層は、エポキシ樹脂を溶解させた有機溶媒溶液を用いて、薄い層状となるように形成される。なお、上記有機溶媒溶液には、さらに硬化剤が含有されていてもよい。

- 5        感光性ドライフィルムレジスト表面にエポキシ樹脂層を形成する具体的な方法は特に限定されるものではないが、例えば、次に示す2つの方法のうち何れかを用いることができる。すなわち、(i) 感光性ドライフィルムレジスト表面にバーコーター等を用いて上記エポキシ樹脂の有機溶媒溶液を直接塗布して乾燥し、エポキシ樹脂層を形成する方法、
- 10        (ii) 保護フィルムにエポキシ樹脂の有機溶媒溶液を塗布・乾燥した後、表面にエポキシ樹脂層が形成された保護フィルムを感光性ドライフィルムレジストにラミネートし、後に保護フィルムを剥離することによって感光性ドライフィルムレジスト側に転写させる方法の何れかの方法である。
- 15        本発明においては、上記何れの方法を用いてもよいが、(ii)の方法では、保護フィルムの耐熱性が劣る場合には、乾燥温度は有機溶媒が蒸発する温度であまり高すぎない方が好ましい。この場合の乾燥温度は、好ましくは100℃以下、さらに好ましくは80℃以下である。

＜保護フィルム＞

- 20        本発明にかかる感光性ドライフィルムレジストは、上述したように、保護フィルムを備えていてもよい。この保護フィルムは、上記感光性ドライフィルムレジストの表面（接着面）に積層されている。この保護フィルムを貼り合わせることで、感光性ドライフィルムレジストの使用前に、接着面に空気中のゴミや塵が付着することを防止したり、乾燥によ

## 1 2 4

って品質が劣化することを防止したりすることができる。

上記保護フィルムは、感光性ドライフィルムレジストの使用時に剥離  
するようになっていることが好ましい。つまり、本発明にかかる感光性  
ドライフィルムレジストが保護フィルムを備える構成である場合には、  
5 使用時に剥離できるような保護フィルムを積層しておくことが好ましい  
。さらに、上記保護フィルムにおける感光性ドライフィルムレジストと  
の接合面は、保管時には適度な密着性を有し、かつ剥離性に優れている  
ことが好ましい。

上記保護フィルムを剥離可能に積層する方法または構成については特  
10 に限定されるものではない。例えば、保護フィルムを、感光性ドライ  
フィルムレジストの接着面に 10～50℃の範囲内の温度でラミネートし  
て積層する方法を好ましく用いることができる。この温度範囲内でラミ  
ネートすれば、保護フィルムを使用時に剥離することが可能となる。こ  
れに対して、ラミネート処理時の温度が 50℃よりも高くなると、保護  
15 フィルムの熱膨張を招き、ラミネート処理後の保護フィルムにしわやカ  
ールが生じることになる。

上記保護フィルムの材料としては、特に限定されるものではないが、  
例えば、ポリエチレンフィルム（PEフィルム）、ポリエチレンビニル  
アルコールフィルム（EVAフィルム）、「ポリエチレンとエチレンビ  
20 ニルアルコールとの共重合体フィルム」（以下、（PE+EVA）共重  
合体フィルムと略す）、「PEフィルムと（PE+EVA）共重合体フ  
ィルムとの貼り合わせ体」、または「（PE+EVA）共重合体とポリ  
エチレンとの同時押し出し製法によるフィルム」（片面がPEフィルム  
面であり、もう片面が（PE+EVA）共重合体フィルム面であるフィ

フィルムとなる)を挙げることができる。

上記PEフィルムは安価であり、表面の滑り性に優れているという長所がある。また、(PE+EVA)共重合体フィルムは、感光性ドライフィルムレジストへの適度な密着性と剥離性とを備えている。このような保護フィルムを用いることにより、保護フィルム、感光性ドライフィルムレジスト(感光性樹脂組成物の層)、支持体フィルムの三層を有する三層構造シートをロール状に巻き取った場合に、その表面の滑り性を向上することができる。

#### <積層体の具体例>

上記のように、本発明にかかる感光性ドライフィルムレジストは、上記感光性樹脂組成物溶液(ワニス)を、金属やPET等の支持体の上に塗布し、乾燥後、支持体より剥がして単独のフィルム(感光性ドライフィルムレジスト・感光性樹脂組成物の層のみからなる単層構成)として取り扱ってもよいが、当該感光性ドライフィルムレジストを含む積層体として用いることもできる。

具体的には、(i)PET名等の支持体フィルムの上に積層されたままの状態(支持体フィルムおよび感光性樹脂組成物の層からなる2層構成・2層構造シート)、(ii)保護フィルム、感光性樹脂組成物の層、支持体フィルムの順で積層されてなる3層構成(3層構造シート)、(iii)さらにエポキシ樹脂層を含む構成等の積層体として用いることもできる。

すなわち、本発明には、上記感光性ドライフィルムレジストからなる層を備えるとともに、感光性ドライフィルムレジストの表面を保護する保護フィルム、および感光性ドライフィルムレジストを支持する支持

体フィルム of の少なくとも一方を備えており、必要に応じてエポキシ樹脂層も備える積層体が含まれる。

#### (VII) 本発明の用途

このように、本発明にかかる感光性樹脂組成物および感光性ドライフィルムレジストは、（１）水系現像性の実現および向上、（２）イミド化フィルムとしての利用性の向上、（３）硬化後物性の向上、（４）プリント配線板製造の簡素化、という各特性を実現できる。

従来、水系現像が可能な感光性樹脂組成物および感光性ドライフィルムレジストとしては、カルボキシル基を導入したベースポリマーを用いる技術が知られているが、この技術では、得られる感光性樹脂組成物・感光性ドライフィルムレジストの耐熱性、電気絶縁性、耐アルカリ性、耐屈曲性が低くなるという問題があった。また、水酸基を含有するベースポリマーとして、フェノール環を有する感光性ポリイミド樹脂組成物を用いるものが知られているが、これも耐熱性、電気絶縁性、耐アルカリ性、残膜率が低かったり、現像プロセスウィンドウが狭かったりする等、実用に供するには多くの問題点を有していた。

これに対して、本発明では、（Ａ－１）水酸基含有ポリイミド樹脂、（Ａ－２）水酸基含有ポリアミド樹脂、および（Ａ－３）感光性ＩＭＡＳＯの少なくとも何れかを（Ａ）ベース樹脂成分として用いるとともに、（Ｂ）（メタ）アクリル系化合物をオリゴマー成分として用いている。そのため、上記従来の問題点（水性現像性と諸物性との両立ができないという点）を有効に解決することができ、水系現像が可能で、現像時に良好なパターン形状を得ることができる。その結果、本発明にかかる感光性樹脂組成物または感光性ドライフィルムレジストを用いて、例え

ばプリント基板を製造する場合には、その製造を容易なものとする  
ことができる。

本発明にかかる感光性樹脂組成物および感光性ドライフィルムレジ  
ストの用途としては、特に限定されるものではないが、代表的な用途とし  
ては、上記のように電子部品を実装するプリント配線板（プリント基板）  
等を挙げることができる。したがって、本発明には、上記感光性樹脂  
組成物または感光性ドライフィルムレジストを用いて得られるプリント  
基板も含まれる。

＜プリント配線板の例 1：回路を描いたフレキシブル銅張板を用いる  
例＞

本発明にかかるプリント配線板としては、上述した感光性ドライフィ  
ルムレジストを絶縁保護層（絶縁保護フィルム）として形成してなっ  
ているものを挙げることができる。より具体的な例として、パターン回路  
が形成されてなる銅箔（以下、回路を描いたフレキシブル銅張板と記載  
）を用いる場合を説明するが、本発明はこれに限定されるものではなく  
、多層構造のプリント配線板を形成する場合にも、同様の手法により層  
間絶縁層を形成することができる。

まず、上述した保護フィルム、感光性ドライフィルムレジスト、支持  
体フィルムを有してなる三層構造シートから保護フィルムを剥離する。  
以下の説明では、保護フィルムが剥離された 2 層構造のものを支持体フ  
ィルム付き感光性ドライフィルムレジストと記載する。そして、感光性  
ドライフィルムレジストと回路を描いたフレキシブル銅張板とが対向す  
るように、当該回路を描いたフレキシブル銅張板を、支持体フィルム付  
き感光性ドライフィルムレジストにて覆い、熱圧着によって貼り合わせ

る。この熱圧着による貼り合わせは、熱プレス処理、ラミネート処理（熱ラミネート処理）、熱ロールラミネート処理等によって行えばよく、特に限定されるものではない。

上記貼り合わせを、熱ラミネート処理、または熱ロールラミネート処理（以下、両処理を、単にラミネート処理と記載）によって行う場合、  
5 処理温度は、ラミネート処理が可能である下限の温度（以下、熱圧着可能温度と記載）以上であればよい。具体的には、上記処理温度は、50～150℃の範囲内であることが好ましく、60～120℃の範囲であることより好ましく、特に80～120℃の範囲内であることがさらに  
10 好ましい。

上記処理温度が150℃を超えると、ラミネート処理時に、感光性ドライフィルムレジストに含まれる感光性反応基の架橋反応が生じ、感光性ドライフィルムレジストの硬化が進行してしまうため好ましくない。  
一方、上記処理温度が50℃未満であると、感光性ドライフィルムレジ  
15 ストの流動性が低く、パターン回路を埋め込むことが困難となる。さらに、上記処理温度が50℃未満であると、感光性ドライフィルムレジストと、回路を描いたフレキシブル銅張板の銅回路やベースフィルムとの接着性が低下する場合がある。

上記熱圧着処理によって、回路を描いたフレキシブル銅張板上に感光  
20 性ドライフィルムレジストが積層され、さらに支持体フィルムが積層されてなるプリント基板の前駆体（説明の便宜上、積層中間体と称する）が得られる。次いで、この積層中間体に対してパターン露光および現像を行う。パターン露光および現像に際しては、上記積層中間体の支持体フィルム上にフォトマスクパターンを配置し、当該フォトマスクを介し

て露光処理を行う。その後、支持体フィルムを剥離して現像処理を行うことにより、フォトリソパターンに応じた穴（ビア）が形成される。

なお、上記の例では、支持体フィルムは露光処理後に剥離している。感光性ドライフィルムレジストを保護する点からは、露光処理が完了した後に剥離することが好ましい。しかしながら、支持体フィルムの剥離はこの段階に限定されるものではなく、回路を描いたフレキシブル銅張板上に支持体フィルム付き感光性ドライフィルムレジストが貼り合わされた後、すなわち、露光処理を行う前に剥離してもよい。

上記露光に用いる光源としては、300～430 nmの光を有効に放射する光源が好ましい。この理由は、感光性ドライフィルムレジストに含有される光反応開始剤が、通常450 nm以下の光を吸収して機能するためである。

#### < 現像液 >

上記露光処理に続いて現像処理を行う。この現像処理に用いる現像液としては、塩基性化合物が溶解した塩基性溶液を用いればよい。塩基性化合物を溶解させる溶媒としては、該塩基性化合物を溶解することができる溶媒であれば特に限定されるものではなく、水であってもよく、有機溶媒であってもよい。特に、本発明では、少なくとも水を用いることが好ましく、環境問題等の観点から、水のみを用いることがより好ましい。

前述したように、本発明にかかる感光性樹脂組成物および感光性ドライフィルムレジストは、水系現像性を有している。この水系現像とは、塩基性化合物が溶解した塩基性水溶液（アルカリ水溶液）で現像することを指し、水系現像性とは水性現像が可能なことを指す。換言すれば、

## 130

本発明における感光性ドライフィルムレジストは、Bステージ（半硬化）状態において、塩基性水溶液に対する溶解性（アルカリ溶解性）を示すことにより、水系現像を可能としている。したがって、本発明において現像処理に用いられる現像液は、溶媒として少なくとも水を用いた塩基性水溶液であることが好ましい。このような水性現像性を実現することで、本発明にかかる感光性ドライフィルムレジストは、感光性を向上させることができる。

上記現像液に用いられる塩基性化合物としては、特に限定されるものではないが、具体的には、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化アンモニウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等のアルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物や炭酸塩；炭酸水素アンモニウム、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトライソプロピルアンモニウムヒドロキシド等のアンモニウムイオンの水酸化物または炭酸塩；アミノメタノール、2-アミノエタノール、3-アミノプロパノール、2-アミノプロパノール、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリイソプロピルアミン、2-ジメチルアミノエタノール、3-ジメチルアミノ-1-プロパノール、4-ジメチルアミノ-1-ブタノール、5-ジメチルアミノ-1-ペンタノール、6-ジメチルアミノ-1-ヘキサノール、2-ジメチルアミノ-2-メチル-1-プロパノール、3-ジメチルアミノ-2, 2-ジメチル



## 131

ー 1-プロパノール、2-ジエチルアミノエタノール、3-ジエチルア  
ミノー 1-プロパノール、2-ジイソプロピルアミノエタノール、2-  
ジ-*n*-ブチルアミノエタノール、*N*、*N*-ジベンジル-2-アミノエ  
タノール、2-(2-ジメチルアミノエトキシ)エタノール、2-(2-  
5 ージエチルアミノエトキシ)エタノール、1-ジメチルアミノー 2-ブ  
ロパノール、1-ジエチルアミノー 2-プロパノール、*N*-メチルジエ  
タノールアミン、*N*-エチルジエタノールアミン、*N*-*n*-ブチルジエ  
タノールアミン、*N*-*t*-ブチルジエタノールアミン、*N*-ラウリルジ  
エタノールアミン、3-ジエチルアミノー 1, 2-プロパンジオール、  
10 トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、*N*-メチルエタ  
ノールアミン、*N*-エチルエタノールアミン、*N*-*n*-ブチルエタノ  
ールアミン、*N*-*t*-ブチルエタノールアミン、ジエタノールアミン、ジ  
イソプロパノールアミン、2-アミノエタノール、3-アミノー 1-ブ  
ロパノール、4-アミノー 1-ブタノール、6-アミノー 1-ヘキサノ  
15 ール、1-アミノー 2-プロパノール、2-アミノー 2, 2-ジメチル  
ー 1-プロパノール、1-アミノブタノール、2-アミノー 1-ブタノ  
ール、*N*-(2-アミノエチル)エタノールアミン、2-アミノー 2-  
メチル-1, 3-プロパンジオール、2-アミノー 2-エチル-1, 3-  
プロパンジオール、3-アミノー 1, 2-プロパンジオール、2-ア  
20 ミノー 2-ヒドロキシメチル-1, 3-プロパンジオールアミン化合物  
等を挙げることができるが、水またはアルコールに可溶であり、溶液が  
塩基性を呈するものであれば、これら以外の化合物を用いてもかまわな  
い。これら塩基性化合物は単独で用いてもよいし、2種類以上を適宜組  
み合わせて用いてもよい。

上記塩基性溶液に含有される塩基性化合物の濃度は、0.1～10重量%の範囲内であることが好ましいが、感光性ドライフィルムレジストの耐アルカリ性の点から、0.1～5重量%の範囲内とすることがより好ましい。

5      <現像方法>

上記プリント基板の製造において、現像処理の具体的な方法（現像方法）は特に限定されるものではないが、現像液（塩基性溶液）中に現像サンプル（支持体フィルムを剥離した積層中間体）を入れて攪拌する方法や、現像液をスプレーして現像サンプルに噴射する方法等を挙げることができる。中でも、現像液をスプレーする方法がより好ましい。

現像液をスプレーする方法の具体的な一例としては、現像液として、40℃、1重量%の水酸化ナトリウムを用いるとともに、現像手段としてスプレー現像機を用いた場合に、スプレー圧0.85MPaの条件下での溶解時間が、180秒以下となっている方法を挙げることができる。上記スプレー現像機は、現像液をスプレー状にしてサンプルに噴射する装置であればよく、特に限定されるものではない。

また、現像時間、すなわち、感光性ドライフィルムレジスト上に所定のパターンが得られるまでの時間は、特に限定されるものではないが、180秒以下の時間で現像できることが好ましく、90秒以下の時間で現像できることがより好ましく、60秒以下の時間で現像できることが最も好ましい。現像時間が180秒を超えると現像時間がかかりすぎて生産性が低下する傾向にある。なお、上記現像時間は、一般的には、感光性ドライフィルムレジストが塩基性水溶液に溶解する時間の1～2倍程度の時間に設定される。

## 1 3 3

さらに、感光性ドライフィルムレジスト（感光性樹脂組成物）が（D）貯蔵安定用添加剤を含む場合には、上記現像時間（すなわち溶解時間）の下限は20秒以上であることが好ましい。したがって、現像時間は20～180秒の範囲内であることが好ましい。現像時間が20秒未満であると、良好なパターンを得るための工程幅が狭くなり作業性が低下する場合がある。

ここで、現像時間の目安として、Bステージ（半硬化）状態の感光性ドライフィルムレジストの溶解時間を測定する方法がある。具体的には、例えば、感光性ドライフィルムレジストを銅箔光沢面に貼り合わせたサンプルを、未露光の状態で、1%濃度の水酸化ナトリウムの水溶液（液温40℃）を現像液として、スプレー圧0.85MPaで、スプレー現像処理を行う方法を挙げることができる。このスプレー現像処理により、感光性ドライフィルムレジストが180秒間以下の時間で溶解して除去されることが好ましい。感光性ドライフィルムレジストが溶解除去されるまでの時間が180秒を超えると、作業性が低下する。

さらに、感光性ドライフィルムレジスト（感光性樹脂組成物）が（D）貯蔵安定用添加剤を含む場合には、製造された感光性ドライフィルムレジストを室温で7日間放置した前後で、前記アルカリへの溶解時間の変化量が±20%の範囲内であることが好ましく、±10%の範囲内であることがより好ましい。溶解時間の変化量が±20%の範囲を超えると、後述する現像工程において、良好なパターンを効率良く得るための現像時間が増加するため、生産性の点から好ましくない。

上記のように、露光・現像処理が施された後、感光性ドライフィルムレジストに対して、加熱キュアを行う。これにより感光性ドライフィル

## 1 3 4

ムレジストを完全に硬化することができる。その結果、硬化した感光性ドライフィルムレジストは、プリント基板の絶縁保護膜となる。

また、多層のプリント配線板を形成する場合には、プリント配線板の保護層を層間絶縁層とし、該層間絶縁層上に、さらにスパッタリングや  
5 鍍金、もしくは銅箔との貼り合わせ等を行った後、パターン回路を形成し、上記のように感光性ドライフィルムレジストをラミネートすればよい。これにより、多層のプリント配線板を作製することができる。

< F P C の製造方法の一例 >

上記感光性ドライフィルムレジストを F P C（例えば、回路付き銅箔  
10 等）に貼り合わせることにによる F P C の製造方法についてより具体的に説明する。

まず、予め銅箔等の導電体によって所定のパターンに回路が形成された回路付き銅箔を形成する。この回路としては、例えば、図 1 に示すような、微細な 2 つの櫛型回路 1 0 ・ 2 0 が互いに対向して組み合わさった形状（櫛型パターン）の銅パターン回路を例示することができる。  
15

図 1 に示す例では、櫛型回路 1 0 ・ 2 0 は電極端子 1 1 ・ 2 1 と櫛型のライン 1 2 ・ 1 3 ・ 2 2 ・ 2 3 を有している。なお、ライン 1 2 ・ 1 3 ・ 2 2 ・ 2 3 については、説明の便宜上、櫛の背に相当するライン 1 2 ・ 2 2 を「幹ライン」と称し、櫛の歯に相当するライン 1 3 ・ 2 3 を  
20 「枝ライン」と称する。

幹ライン 1 2 または 2 2 は、電極端子 1 1 または 2 1 につながり、櫛型回路 1 0 ・ 2 0 の対向する方向に直行する方向に沿って形成されており、さらに、この幹ライン 1 2 または 2 2 から、櫛の歯に相当する枝ライン 1 3 または 2 3 が複数突出するように形成されている。これら複数

## 1 3 5

の枝ライン 1 3 または 2 3 は、互いの櫛型回路 2 0 または 1 0 に対向する方向に延びており、各枝ライン 1 3 ・ 2 3 が交互に配置するようになっている。

上記櫛型回路 1 0 ・ 2 0 のサイズとしては、例えば、電極端子 1 1 または 2 1 の大きさを 7 m m × 4 m m、枝ライン 1 3 または 2 3 の長さを 1 0 0 m m、各枝ライン 1 3 ・ 2 3 については、ライン／スペースの幅をそれぞれ 4 0 μ m / 4 0 μ m、枝ライン 1 3 または 2 3 の先端と、対向する幹ライン 2 2 または 1 2 との間隔を 5 0 0 μ m となるように形成する例が挙げられる。

このように、銅パターン回路においては、通常、互いに隣接するラインの間隔は、μ m 単位の長さとなっていることがほとんどである。なお、説明の便宜上、図 1 では、ライン 1 3 ・ 2 3 の間の幅に対して、各ライン 1 3 ・ 2 3 の幅を小さく記入している。

次に、上記回路付き銅箔と感光性ドライフィルムフィルムレジストとを重ね合わせて、熱ラミネート、熱プレスまたは熱真空ラミネートにより貼り合わせる。この時の温度は、熱によりエポキシ基、2 重結合・3 重結合がつぶれてしまわない温度で行うことが望ましい。く、具体的には 1 8 0 ° C 以下好ましくは、1 5 0 ° C 以下、さらに好ましくは 1 3 0 ° C 以下である。

次に、貼り合わせた上記感光性ドライフィルムレジストに対して、所定のパターンのフォトリソマスクを重ねて光を照射して露光する。その後、現像液により未露光部を溶解除去（現像）して、所望のパターンを得る。この現像工程は、通常のポジ型フォトリソ装置を用いて行ってもよい。なお、現像液については後述する。

次に、現像によって所定のパターンに形成された感光性ドライフィルムレジストは、リンス液により洗浄して、現像溶剤を除去する。リンス液としては、後述する現像液との混和性の良いメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、水等を好適な例として挙げることができるが、

5     、リンス効果のある溶媒であればこれらに限定されるものではない。

上記現像・リンスの後に、所定のパターンに形成された感光性ドライフィルムレジストに対して、20～200℃の範囲内で所望の温度で加熱処理することにより硬化させる。これにより、FPCの回路上に硬化したカバーレイフィルムが形成される。この方法によれば、カバーレイフィルムを高解像度で形成することができるとともに、当該カバーレイフィルムは、耐熱性が高く、機械特性等の諸物性にも優れるものとなっている。このように、本発明にかかる感光性ドライフィルムレジストを用いてFPCを製造することができる。

10

#### <現像液>

ここで、上記現像に用いられる現像液としては、前述したように、塩基性を呈する水溶液（アルカリ水溶液、塩基性水溶液）を好ましく用いることができる。この塩基性水溶液は、塩基性化合物（アルカリ性化合物）を水に溶解した溶液である。

15

ここで、感光性樹脂組成物に（A-3）感光性IMASOが含まれる場合、上記塩基性水溶液には、感光性樹脂組成物、特に（A-3）感光性IMASOの溶解性を改善するために水溶性有機溶媒を含んでいてもよい。当該水溶性有機溶媒としては、具体的には、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロピルアルコール、N-メチル-2-ピロリドン、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミ

20

ド等を好適に用いることができる。特に、アルコールを含んでいることが好ましい。

また、感光性樹脂組成物に（A-3）感光性 I M A S O が含まれる場合、上記塩基性水溶液における塩基性化合物の濃度は、特に限定されるものではないが、通常、0.1～50重量%の範囲内であればよい。さらに、現像時に F P C の支持基板等へ与える影響を考慮すれば、0.1～30重量%の範囲内とすることがより好ましい。

なお、本実施の形態では、感光性ドライフィルムレジストを、プリント配線板（F P C を含む）の絶縁保護材料または層間絶縁材料として用いる場合について説明したが、もちろん上記の用途以外に用いることも可能である。

このように、本実施の形態では、具体的な例を挙げて本発明を詳細に説明したが、本発明は上記実施の形態のみに限定されるものではなく、本発明は、その趣旨を逸脱しない範囲内で、当業者が有する知識に基づいて、種々の改良、変更、修正を加えた態様で実施することができる。

以下、実施例および比較例に基づいて本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

まず、（A）ベース樹脂成分として、（A-1）水酸基含有ポリイミド樹脂を選択した場合の実施例・比較例について説明する。この場合の感光性樹脂組成物の調製例、感光性ドライフィルムレジストの具体的な製造例、およびその物性の評価は次のようにして行った。

#### 〔感光性樹脂組成物の調製例〕

ジオキソランに対して、（A-1）水酸基含有ポリイミド樹脂を溶解させ、その固形分重量%（S'c）＝30%として、（A-1）水酸基含

有ポリイミド樹脂のワニス（溶液）を調製した。このワニスに対して、（Ｂ）（メタ）アクリル系化合物を添加し、さらに（Ｃ）副成分および／または（Ｄ）貯蔵安定用添加剤を添加して混合・攪拌し、感光性樹脂組成物溶液（ワニス）を調製した。

5       〔感光性ドライフィルムレジストの製造例〕

上記調製例で得られた上記感光性樹脂組成物溶液を、乾燥後の厚み（感光性ドライフィルムレジストの厚み）が20～25 $\mu$ mになるように支持体フィルムに塗布した。支持体フィルムとしては、PETフィルム（東レ（株）製、商品名ルミラー、厚み25 $\mu$ m）を用いた。その後、  
10   支持体フィルム上の塗布層を100℃、2分間の条件で乾燥することによって、ジオキソランを除去した。これにより、感光性ドライフィルムレジスト／PETフィルム（支持体フィルム）からなる2層構造シートを得た。なお、感光性ドライフィルムレジスト層はBステージ状態にある。

15       続いて、上記2層構造シートにおける感光性ドライフィルムレジストの上に、ポリエチレンフィルム（タマポリ（株）製、商品名GF-1、厚み40 $\mu$ m）をロール温度20℃、ニップ圧75000Pa・mの条件でロールラミネートして、保護フィルム／感光性ドライフィルムレジスト／PETフィルムの三層を有する3層構造シート（積層体サンプル）  
20   ）を得た。

      〔感光性ドライフィルムレジストの物性の評価〕

上記のようにして製造された感光性ドライフィルムレジストについて、（1）アルカリ溶解性、（2）現像性、（3）半田耐熱性、（4）電気絶縁性、（5）重量平均分子量、（6）感光性樹脂組成物のワニスの



粘度変化、(7) アルカリ溶解性の変化、(8) 耐加水分解性の各物性についての評価を行った。

(1) アルカリ溶解性 (水性現像性の評価の一つ)

まず、電解銅箔 (三井金属 (株) 製、厚み  $38\mu\text{m}$ ) を 10 重量% 硫酸水溶液で 1 分間ソフトエッチング (銅箔表面の防錆剤を除去する工程) し、水洗い後、エタノール、アセトンで表面を洗ってから乾燥させた。その後、上記 3 層構造シートにおける保護フィルムを剥離した後、上記電解銅箔 (ソフトエッチング後) の光沢面に、 $100^{\circ}\text{C}$ 、 $75000\text{Pa}\cdot\text{m}$  の条件でラミネートした。次いで、PET フィルムを剥離した後、未露光のまま、スプレー現像機 (サンハヤト (株) 製エッチングマシーン、商品名 ES-655D) を用いて、1 重量% の水酸化ナトリウムの水溶液 (液温  $40^{\circ}\text{C}$ )、スプレー圧  $0.85\text{MPa}$ 、現像時間  $30\sim 120$  秒間 (実施例 1~4 および比較例 1・2)、 $30\sim 240$  秒間 (実施例 5~9 および比較例 3・4) または  $20\sim 180$  秒間 (実施例 10~14 および比較例 5~10) の条件で現像処理を行った。現像後のサンプルは、蒸留水により洗浄して、現像液を除去し、乾燥させた。

感光性ドライフィルムレジストが貼り合わされた銅箔光沢面から、感光性ドライフィルムレジストが完全に溶解して除去されるのに必要な最短の現像時間を B ステージ状態の溶解時間とした。実施例 1~4 および比較例 1・2 では、この溶解時間が 60 秒以下のものを合格とし、60 秒を超えるものを不合格とした。また、実施例 5~9 および比較例 3・4 では、上記溶解時間が 180 秒以下のものを合格とし、180 秒を超えるものを不合格とした。さらに、実施例 10~14 および比較例 5~10 では、 $20\sim 180$  秒間の範囲で溶解するものを合格とした。20

秒未満または180秒を超えるものは不合格とした。

(2) 現像性 (水性現像性の評価の一つ)

上記(1)と同じ方法で、上記3層構造シートにおける保護フィルムを剥離後、電解銅箔(ソフトエッチング後)の光沢面に、100℃、7  
5000 Pa・mの条件でラミネートした。この積層体サンプルのPETフィルムの上に、100×100 μm角および200×200 μm角  
の微細な四角を描いたマスクパターンをのせ、波長400 nmの光を3  
00 mJ/cm<sup>2</sup>だけ露光した。

この積層体サンプルのPETフィルムを剥離した後、スプレー現像機  
10 (サンハヤト(株)製エッチングマシーン、商品名ES-655D)を用いて、1重量%の水酸化ナトリウムの水溶液(液温40℃)、スプレー圧0.85 MPa、現像時間30秒間~60秒間(実施例1~4および比較例1・2)または30秒間~180秒間(実施例5~14および比較例3~10)の条件で現像した。現像によって形成したパターンは  
15 蒸留水により洗浄して、現像液を除去し、乾燥させた。光学顕微鏡で観察して少なくとも200×200 μm角の四角が現像できていれば合格とした。

(3) 半田耐熱性

銅箔(三井金属(株)製の電解銅箔、厚み35 μm)を5 cm角に切り取り、10%硫酸水溶液で1分間ソフトエッチングし、水洗い後、エタノール、アセトンで表面を洗ってから乾燥させた。次に4 cm角に切り取った上記3層構造シートの保護フィルムを剥離し、上記電解銅箔(ソフトエッチング後)の光沢面に重ねて、100℃、75000 Pa・mの条件でラミネートした。この積層体サンプルにおける感光性ドライ

## 141

フィルムレジストの表面に波長400nmの光を300mJ/cm<sup>2</sup>露光した後、180℃で2時間、加熱キュアを行うことにより感光性ドライフィルムレジストを硬化させた。

この積層体サンプルを、(i) 常態(20℃/相対湿度40%の環境  
5 で24時間)または(ii) 吸湿(40℃/相対湿度85%の環境で48時間)の条件で調湿した後に、270℃以上の熔融半田に30秒間ディップし、銅箔と感光性ドライフィルムレジストとの界面に膨れが発生したり剥離したりしていないか観察した。

また、熔融半田の温度を徐々に上げていき、10℃毎に30秒間ずつ  
10 ディップして何℃まで異常が発生しないかについても調べた。異常の発生しなかった最高温度を30秒ディップ可能温度とし、30秒ディップ可能温度が300℃以上であれば合格とした。

## (4) 電気絶縁性

銅箔付きポリイミドフィルム(新日鐵化学(株)製、商品名エスパネ  
15 ックス、ポリイミドフィルムの厚み25μm、銅箔の厚み18μm)の銅箔面、およびレジストフィルム(旭化成(株)製、商品名サンフオート)を用いて、ライン/スペース=50/50μmの櫛型パターンの回路(パターン回路)を形成して、回路を描いたフレキシブル銅張板を得た。保護フィルムを剥離した上記3層構造シートにおける感光性ドライ  
20 フィルムレジストを、この回路を描いたフレキシブル銅張板のパターン回路の上を被覆するように重ねて、100℃、75000Pa・mの条件でラミネートした。この積層体サンプルにおける感光性ドライフィルムレジストの表面に、波長400nmの光を300mJ/cm<sup>2</sup>露光した後、PETフィルムを剥離し、180℃で2時間加熱キュアを行うこ

## 142

とにより感光性ドライフィルムレジストを硬化させた。

この積層体サンプルを、温度 85℃／相対湿度 85% の条件の恒温恒湿器（エスベック製、商品名プラチナス PR-2K）の中に入れ、パターン回路の端子間に 100V の電圧を印加し続け、30 分間おきに線間絶縁抵抗を測定した。印加時間が 500 時間の時点での抵抗値が  $1.0 \times 10^8 \Omega$  以上であれば合格とした。500 時間未満で回路が短絡してしまうものは不合格とした。

（５）重量平均分子量

実施例 1～4 および比較例 1・2、並びに、実施例 5～9 および比較例 3・4 において、（A-1-1）フェノール性水酸基含有ポリイミド樹脂または（A-1-2）感光性ポリイミド樹脂の重量平均分子量は、高速 GPC（東ソー社製、商品名 HLC-8220GPC）を用いて測定し、サイズ排除クロマトグラフィーにより、ポリエチレンオキシド換算で算出した。

また、実施例 10～14 および比較例 5～10 において、（A-1-3）可溶性ポリイミド樹脂の重量平均分子量を、高速 GPC（東ソー社製、商品名 HLC-8220GPC）を用いて測定した。測定条件は、DMF（0.036M LiBr, 0.019M リン酸含む）を展開溶媒とし、カラムとして Shodex 製、商品名：KD-805-M 2 本を用い、カラム温度を 40℃とし、検出器として PI（PEO 標準）を用い、流量を 0.6 ml/min とした。

（６）感光性樹脂組成物のワニスの粘度変化（貯蔵安定性の評価の一つ）

最終的な固形分重量%（Sc）＝50%となるように感光性樹脂組成

物のワニスを調製した（感光性樹脂組成物の調製例参照）。ここで、固  
形分重量とは、有機溶媒以外の材料、すなわち（A）ベース樹脂成分、  
（B）（メタ）アクリル系化合物、（C）副成分および（D）貯蔵安定  
用添加剤の総重量を示し、液体の成分であっても固形分を含めるものと  
5 した。

上記ワニスを調製した直後に、当該ワニスの初期粘度  $A_0$  を、B 型粘  
度計（東京計器（株）製、形式 B S）を用いて測定した。続いて、当該  
ワニスを蓋付きのガラス製のサンプル管に入れて室温で 7 日間貯蔵し、  
貯蔵後のワニスの粘度  $A_1$  を、同様に B 型粘度計を用いて測定した。粘  
10 度上昇率（％）は、 $100 \times (A_1 - A_0) / A_0$  により算出した。

#### （7）アルカリ溶解性の変化（貯蔵安定性の評価の一つ）

実施例 10～14 および比較例 5～10 において、上記（1）と同じ  
方法で、B ステージ状態の溶解時間を測定し、当該溶解時間を初期値  $t_0$   
とした。次に、3 層構造シートの状態で同じ感光性ドライフィルムレ  
ジストを室温で 7 日間放置し、上記（1）と同じ方法で溶解時間  $t_1$  を  
15 測定した。溶解時間の変化量（％）は、 $100 \times (t_1 - t_0) / t_0$  の計  
算式から算出し、この変化量が  $\pm 20\%$  以内となっていれば、その感光  
性ドライフィルムレジストを合格とし、上記  $\pm 20\%$  を超えていれば不  
合格とした。

#### 20 （8）耐加水分解性

銅箔付きポリイミドフィルム（新日鐵化学（株）製、商品名エスパネ  
ックス、ポリイミドフィルムの厚み  $25 \mu\text{m}$ 、銅箔の厚み  $18 \mu\text{m}$ ）の  
銅箔面、およびレジストフィルム（旭化成（株）製、商品名サンフォー  
ト）を用いて、ライン／スペース =  $50 / 50 \mu\text{m}$  の間隔でラインが 2

## 1 4 4

0本並行に並んだ櫛型パターンの回路（パターン回路）を形成して、回路を描いたフレキシブル銅張板を得た。保護フィルムを剥離した上記3層構造シートにおける感光性ドライフィルムレジストを、この回路を描いたフレキシブル銅張板のパターン回路の上を被覆するように重ねて、

5 100℃、75000Pa・mの条件でラミネートした。この積層体サンプルにおける感光性ドライフィルムレジストの表面に、波長400nmの光を300mJ/cm<sup>2</sup>露光した後、PETフィルムを剥離し、180℃で2時間加熱キュアを行うことにより感光性ドライフィルムレジストを硬化させた。

10 この積層体サンプルを2cm角サイズに切り取り、プレッシャークッカー試験機（平山製作所（株）製小型プレッシャークッカー試験機、型番PC305S）に投入し、121℃/2気圧/24時間の条件で耐加水分解性試験を行った。試験終了後、積層体サンプルを取り出し、表面の水滴を拭き取った後、感光性ドライフィルムレジストの異常や、感光

15 性ドライフィルムレジストに被覆された銅のラインの変色等を目視および顕微鏡にて観察した。

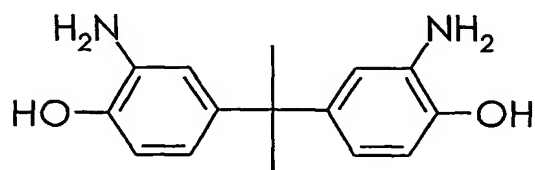
プレッシャークッカー試験機に投入前と比較して感光性ドライフィルムレジストの変色や劣化がなく、かつ銅製のラインの変色等が全く見られないものを合格とした。一方、感光性ドライフィルムレジストが不透明になったもの、脆くなりボロボロになったもの、積層体サンプルを屈曲させると感光性ドライフィルムレジストが回路を描いたフレキシブル銅張板より剥がれてしまうもの、銅製のラインが褐色などに変色しているものは不合格とした。

〔実施例1〕

1 4 5

＜（Ａ－１－１）フェノール性水酸基含有ポリイミド樹脂の合成＞

（２，２′－ビス（ヒドロキシフェニル）プロパンジベンゾエート）  
 －３，３′，４，４′－テトラカルボン酸二無水物（ＥＳＤＡ）、次に  
 示す構造式を有するジアミン、



2，２′－ジアミノビスフェノールＡ（群栄化学（株）製、商品名ＤＡ  
 Ｍ－１）、および、シリコンジアミン（信越化学（株）製、商品名ＫＦ  
 10 －８０１０）を、水酸基含有ポリイミド樹脂の原料として用いた。なお  
 、以下の説明では、便宜上、２，２′－ジアミノビスフェノールＡおよ  
 びシリコンジアミンについては、何れも商品名で表記する。また、重合  
 用溶媒は、Ｎ，Ｎ′－ジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）を用いた。

15 攪拌機を備えた５００ｍｌのセパラブルフラスコにＤＡＭ－１を６９  
 ．７ｇ（０．２７モル）、およびＤＭＦ１００ｇを入れ、攪拌によりＤ  
 ＡＭ－１のＤＭＦ溶液を調製した。次に、このＤＭＦ溶液に、ＫＦ－８  
 ０１０を２４．９ｇ（０．０３モル）添加し、均一になるまで激しく攪拌  
 し、ＤＡＭ－１およびＫＦ－８０１０のＤＭＦ溶液を調製した。次いで  
 、ＥＳＤＡ１７３ｇ（０．３０モル）をＤＭＦ３００ｇに溶かし上記Ｄ  
 20 ＭＦ溶液に加えて約１時間激しく攪拌を続け、ポリアミド酸溶液を得た  
 。このポリアミド酸溶液をフッ素樹脂コートしたバットに入れ真空オー  
 プンで２００℃、２時間、６６０Ｐａの圧力で減圧乾燥した。その後真  
 空オーブンより取り出し、２４１．０ｇのフェノール性水酸基含有ポリ  
 イミド樹脂を得た。

## 146

このフェノール性水酸基含有ポリイミド樹脂の水酸基当量は475であり、重量平均分子量は25000であった。また、このフェノール性水酸基含有ポリイミド樹脂はテトラヒドロフラン100g（20℃）に50g以上溶解した。

## 5 &lt;感光性ドライフィルムレジストの製造&gt;

上記フェノール性水酸基含有ポリイミド樹脂15gをジオキソラン35gに溶解させ、固形分重量%（Sc）=30%のワニス（溶液）を調製した。次に、以下に示す各成分を混合して感光性樹脂組成物の有機溶媒溶液を調製し、Bステージ状態の感光性ドライフィルムレジストを製造した（製造例参照）。

## (A-1-1) フェノール性水酸基含有ポリイミド樹脂

上記フェノール性水酸基含有ポリイミド樹脂溶液（固形分で換算）：50重量部

## (B) (メタ) アクリル系化合物

15 ビスフェノールA EO変性（エチレンオキサイド変性部位の繰り返し単位； $m+n \cong 4$ ）ジアクリレート（東亜合成（株）製、商品名アロニックスM-211B）：40重量部

ビスフェノールA EO変性（エチレンオキサイド変性部位の繰り返し単位； $m+n \cong 30$ ）ジアクリレート（新中村化学工業（株）製、商品名NKエステルA-BPE-30）：10重量部

## (C-1) 光反応開始剤（副成分）

ビス（2，4-シクロペンタジエン-1-イル）-ビス（2，6'-ジフルオロ-3-（1H-ピロール-1-イル）-フェニル）チタニウム（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製、商品名イルガキュア7



84) : 1 重量部

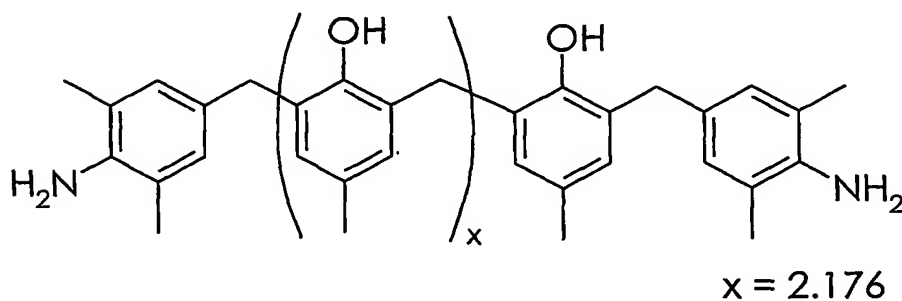
<物性の評価>

得られた感光性ドライフィルムレジストについて、上述した物性の評価を行った。その結果、アルカリ溶解性は、感光性ドライフィルムレジストのBステージ状態での溶解時間が30秒となり合格であった。また、  
5 現像性は、 $100 \times 100 \mu\text{m}$ 角の穴および $200 \times 200 \mu\text{m}$ 角の穴を現像することができたことより合格であった。さらに、半田耐熱性は、(i) 常態、(ii) 吸湿ともに、30秒ディップ可能温度はそれぞれ $320^\circ\text{C}$ であり合格であった。また、電気絶縁性は $6.55 \times 10^8$   
10  $\Omega$ で合格であった。

[実施例2]

<(A-1-1) フェノール性水酸基含有ポリイミド樹脂の合成>

上記ESDA、次に示す構造式を有するアミノ基含有フェノール誘導体(群栄化学(株)製、商品名DAM-R1)、



15 および、シリコンジアミンKF-8010(商品名)を、水酸基含有ポリイミド樹脂の原料として用いた。なお、以下の説明では、便宜上、アミノ基含有フェノール誘導体およびシリコンジアミンについては、何れも商品名で表記する。また、重合用溶媒としてはDMFを用いた。

攪拌機を備えた500mlのセパラブルフラスコにDAM-R1を1

148

85 g (0.27 モル)、および DMF 100 g を入れ、攪拌により DAM-R1 の DMF 溶液を調製した。次に上記 DMF 溶液に、KF-8010 を 24.9 g (0.03 モル) 添加し、均一になるまで激しく攪拌し、DAM-R1 および KF-8010 の DMF 溶液を調製した。次いで、ESDA 173 g (0.30 モル) を DMF 300 g に溶かし上記 DMF 溶液に加えて約 1 時間激しく攪拌を続け、ポリアミド酸溶液を得た。このポリアミド酸溶液をフッ素樹脂コートしたバットに入れ真空オーブンで 200℃、2 時間、660 Pa の圧力で減圧乾燥した。その後真空オーブンより取り出し、345 g のフェノール性水酸基含有ポリイミド樹脂を得た。

このフェノール性水酸基含有ポリイミド樹脂の水酸基当量は 418 であり、重量平均分子量は 32000 であった。また、このフェノール性水酸基含有ポリイミド樹脂はテトラヒドロフラン 100 g (20℃) に 50 g 以上溶解した。

#### 15 <感光性ドライフィルムレジストの製造>

上記フェノール性水酸基含有ポリイミド樹脂 15 g をジオキソラン 35 g に溶解させ、固形分重量% (Sc) = 30% のワニス (溶液) を調製した。次に、以下に示す各成分を混合して感光性樹脂組成物溶液を調製し、B ステージ状態の感光性ドライフィルムレジストを製造した (製造例参照)。

#### (A-1-1) フェノール性水酸基含有ポリイミド樹脂

上記フェノール性水酸基含有ポリイミド樹脂溶液 (固形分で換算) : 60 重量部

#### (B) (メタ) アクリル系化合物

ビスフェノール A E O 変性 (エチレンオキサイド変性部位の繰り返し単位 ;  $m + n \approx 30$ ) ジアクリレート (新中村化学工業 (株) 製、商品名 NK エステル A - B P E - 30) : 20 重量部

5   ビスフェノール A E O 変性 (エチレンオキサイド変性部位の繰り返し単位 ;  $m + n \approx 10$ ) ジアクリレート (新中村化学工業 (株) 製、商品名 NK エステル A - B P E - 10) : 20 重量部

(C-1) 光反応開始剤 (副成分)

10   ビス (2, 4, 6-トリメチルベンゾイル) フェニルホスフィンオキサイド (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ (株) 製、商品名 イルガキュア 819) : 1 重量部

< 物性の評価 >

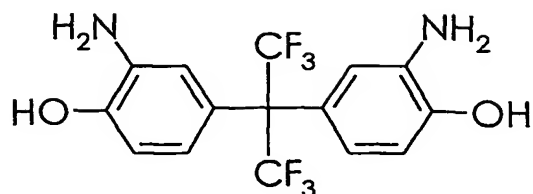
15   得られた感光性ドライフィルムレジストについて、上述した物性の評価を行った。その結果、アルカリ溶解性は、感光性ドライフィルムレジストの B ステージ状態での溶解時間が 60 秒となり合格であった。また、現像性は、 $200 \times 200 \mu m$  角の穴を現像することができたことにより合格であった。さらに、半田耐熱性は、(i) 常態、(ii) 吸湿ともに、30 秒ディップ可能温度はそれぞれ  $330^{\circ}C$  であり合格であった。また、電気絶縁性は、 $1.30 \times 10^8 \Omega$  で合格であった。

[実施例 3]

20   < (A-1-1) フェノール性水酸基含有ポリイミド樹脂の合成 >

上記の E S D A、次に示す構造式を有する 2, 2'-ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン (以下、b i s - A P - A F と記載する)、

150



5 およびシリコンジアミンKF-8010をポリイミドの原料として用いた。また、重合用溶媒としてはDMFを用いた。

10 攪拌機を備えた500mlのセパラブルフラスコにbis-AP-AFを76.9g(0.21モル)、およびDMF100gを入れ、攪拌によりbis-AP-AFのDMF溶液を調製した。次に上記DMF溶液に、KF-8010を74.7g(0.09モル)添加し、均一になるまで激しく攪拌し、bis-AP-AFおよびKF-8010のDMF溶液を調製した。次いで、ESDA173g(0.30モル)をDMF300gに溶かし上記DMF溶液に加えて約1時間激しく攪拌を続け、ポリアミド酸溶液を得た。このポリアミド酸溶液をフッ素樹脂コートしたバットに入れ真空オーブンで200℃、2時間、660Paの圧力で減圧乾燥した。その後真空オーブンより取り出し、285.6gのフェノール性水酸基含有ポリイミド樹脂を得た。

20 このフェノール性水酸基含有ポリイミド樹脂の水酸基当量は745であり、重量平均分子量は45000であった。また、このフェノール性水酸基含有ポリイミド樹脂はテトラヒドロフラン100g(20℃)に50g以上溶解した。

#### <感光性ドライフィルムレジストの製造>

上記フェノール性水酸基含有ポリイミド樹脂15gをジオキソラン35gに溶解させ、固形分重量%(Sc)=30%のワニス(溶液)を調製した。次に、以下に示す各成分を混合して感光性樹脂組成物溶液を調

## 151

製し、Bステージ状態の感光性ドライフィルムレジストを製造した（製造例参照）。

（A-1-1）フェノール性水酸基含有ポリイミド樹脂

上記フェノール性水酸基含有ポリイミド樹脂溶液（固形分で換算）：60重量部

（B）（メタ）アクリル系化合物

グリシジルメタクリレート：5重量部

エポキシアクリレート（新中村化学工業（株）製、商品名NKオリゴE A-1010）：25重量部

10 ビスフェノールA EO変性（エチレンオキサイド変性部位の繰り返し単位； $m+n \approx 30$ ）ジアクリレート（新中村化学工業（株）製、商品名NKエステルA-BPE-30）：10重量部

（C-1）光反応開始剤（副成分）

15 ビス（2，4，6-トリメチルベンゾイル）フェニルホスフィンオキサイド（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製、商品名イルガキュア819）：1重量部

（C-3）硬化剤（副成分）

4，4'-ジアミノジフェニルスルホン（DDS）：3重量部

<物性の評価>

20 得られた感光性ドライフィルムレジストについて、上述した物性の評価を行った。その結果、アルカリ溶解性は、感光性ドライフィルムレジストのBステージ状態での溶解時間が40秒となり合格であった。また、現像性は、 $100 \times 100 \mu\text{m}$ 角の穴および $200 \times 200 \mu\text{m}$ 角の穴を現像することができたことより合格であった。さらに、半田耐熱性

は、(i) 常態、(ii) 吸湿ともに、30秒ディップ可能温度はそれぞれ320℃であり合格であった。また、電気絶縁性は、 $1.30 \times 10^8 \Omega$ で合格であった。

〔実施例4〕

5 <感光性ドライフィルムレジストの製造>

以下に示す成分を混合して感光性樹脂組成物の有機溶媒溶液を調整し、Bステージ状態の感光性ドライフィルムレジストを製造した（製造例参照）。

(A-1-1) フェノール性水酸基含有ポリイミド樹脂

10 実施例3で得られたフェノール性水酸基含有ポリイミド樹脂溶液（固形で換算）：40重量部

(B) (メタ) アクリル系化合物

エポキシアクリレート（新中村化学工業（株）製、商品名NKオリゴE A-1010）：10重量部

15 ビスフェノールAタイプのエポキシアクリレート（ダイセルUCB（株）製、商品名Ebecryl 3700）：30重量部

ビスフェノールA EO変性（エチレンオキサイド変性部位の繰り返し単位； $m+n \approx 30$ ）ジアクリレート（新中村化学工業（株）製、商品名NKエステルA-BPE-30）：10重量部

20 (C-1) 光反応開始剤（副成分）

ビス（2, 4, 6-トリメチルベンゾイル）フェニルホスフィンオキサイド（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製、商品名イルガキュア819）：3重量部

(C-3) 硬化剤（副成分）

## 153

4, 4'-ジアミノジフェニルメタン (DDM) : 1 重量部

(C-4) エポキシ樹脂 (副成分)

ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (東亜合成 (株) 製、商品名エピコート 828) : 10 重量部

## 5 &lt;物性の評価&gt;

得られた感光性ドライフィルムレジストについて、上述した物性の評価を行った。その結果、アルカリ溶解性は、感光性ドライフィルムレジストの B ステージ状態での溶解時間が 40 秒となり合格であった。また、現像性は、 $100 \times 100 \mu\text{m}$  角の穴および  $200 \times 200 \mu\text{m}$  角の穴を現像することができたことより合格であった。さらに、半田耐熱性は、(i) 常態、(ii) 吸湿ともに、30 秒ディップ可能温度はそれぞれ  $330^\circ\text{C}$  であり合格であった。また、電気絶縁性は、 $2.70 \times 10^8 \Omega$  で合格であった。

## [比較例 1]

## 15 &lt;ベースポリマーの合成&gt;

上記の ESDA、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン (以下、BAPS-M と記載する) およびシリコンジアミン KFR-8010 をポリイミド樹脂の原料として用いた。重合用溶媒として DMF を用い、得られたポリイミド樹脂の溶媒としてジオキソランを用いた。

攪拌機を備えた 500 ml のセパラブルフラスコに ESDA を 173 g (0.30 モル)、および DMF 300 g を入れ、攪拌により ESDA の DMF 溶液を調製した。次いで、BAPS-M を 86.5 g (0.20 モル) を DMF 100 g に溶かし上記 DMF 溶液に加えて均一にな

## 154

るまで激しく攪拌し、ESDAおよびBAPS-MのDMF溶液を調製した。このDMF溶液にKF-8010を83.5g (0.10モル) 添加し1時間攪拌を続け、ポリアミド酸溶液を得た。このポリアミド酸溶液をフッ素樹脂コートしたバットに入れ真空オーブンで200℃、2時間、660Paの圧力で減圧乾燥した。その後真空オーブンより取り出し、315gのポリイミド樹脂を得た。

なお、このポリイミド樹脂はイミド側鎖に水酸基を含有しない。また、このポリイミド樹脂の重量平均分子量は135000であった。さらに、このポリイミド樹脂はテトラヒドロフラン100g (20℃) に50g以上溶解した。

## &lt;感光性ドライフィルムレジストの製造&gt;

上記ポリイミド樹脂15gをジオキソラン35gに溶解させ、固形分重量% (Sc) = 30%のワニス (溶液) を調製した。次に、Bステージ状態の感光性ドライフィルムレジストを製造した (製造例参照)。すなわち、実施例1における水酸基含有ポリイミド樹脂溶液の代わりに、上記ポリイミド溶液を用いること以外は、全く同様の条件で感光性ドライフィルムレジストを製造した。

## &lt;物性の評価&gt;

得られた感光性ドライフィルムレジストについて、上述した物性の評価を行った。その結果、アルカリ溶解性は、120秒間現像処理を行っても、上記感光性ドライフィルムレジストの厚みが、現像前と現像後とで25μmから22μmに減少するだけで、感光性ドライフィルムレジストがサンプル全面に溶け残っており不合格であった。また、現像性は、100×100μm角の穴および200×200μm角の穴を共に現



像することができず不合格であった。さらに、半田耐熱性は、(i) 常態、(ii) 吸湿ともに、30秒ディップ可能温度はそれぞれ320℃であり合格であった。また、電気絶縁性は、 $2.88 \times 10^{10} \Omega$ で合格であった。

- 5        このように、水酸基を含有しないポリイミド樹脂をベースポリマー（すなわち（A）ベース樹脂成分）として用いると、半田耐熱性や電気絶縁性は良好となるが、アルカリ溶解性および現像性（すなわち水系現像性）が劣っていた。

〔比較例2〕

- 10        <ベースポリマーの合成>

- メチルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、およびメタクリル酸のモノマーをポリイミド樹脂の原料として用いた。これらのモノマー成分を、公知の方法を用いて共重合し、カルボキシル基含有共重合体を得た。なお、上記の共重合反応における各モノマー成分の重合比は、メチルメタクリレート／n-ブチルメタクリレート／2-エチルヘキシルアクリレート／メタクリル酸＝60／10／10／20（重量基準）とした。また、このポリイミド樹脂の重量平均分子量は85000であった。
- 15

          <感光性ドライフィルムレジストの製造>

- 20        実施例4の水酸基含有ポリイミド樹脂の代わりに、上記のようにして合成したアクリル系共重合体をベースポリマーとして用いること以外は、実施例4と全く同様の条件で感光性ドライフィルムレジストを製造した。

          <物性の評価>

得られた感光性ドライフィルムレジストについて、上述した物性の評価を行った。その結果、アルカリ溶解性は、感光性ドライフィルムレジストのBステージ状態での溶解時間が30秒となり合格であった。また、現像性は、 $100 \times 100 \mu\text{m}$ 角の穴および $200 \times 200 \mu\text{m}$ 角の穴を現像することができたことより合格であった。さらに、半田耐熱性は、(i) 常態での30秒ディップ可能温度が $270^\circ\text{C}$ 、(ii) 吸湿での30秒ディップ可能温度が $250^\circ\text{C}$ であり、不合格であった。また、電気絶縁性は、印加時間220時間経過後に回路が短絡し、不合格であった。

このように、芳香環を有さない構造のモノマーから合成されるアクリル系共重合体をベースポリマーとして用いると、アルカリ溶解性および現像性（水系現像性）は良好となるが、半田耐熱性や電気絶縁性は劣っていた。

#### 〔実施例5〕

##### < (A-1-2) 感光性ポリイミド樹脂の合成 >

攪拌機を備えた500mlのセパラブルフラスコにDAM-1を69.7g (0.27モル)、およびDMF 100gを入れ、攪拌によりDAM-1のDMF溶液を調製した。次に、このDMF溶液に、KF-8010を24.9g (0.03モル)添加し、均一になるまで激しく攪拌し、DAM-1およびKF-8010のDMF溶液を調製した。次いで、ESDA 173g (0.30モル)をDMF 300gに溶かし上記DMF溶液に加えて約1時間激しく攪拌を続け、ポリアミド酸溶液を得た。このポリアミド酸溶液をフッ素樹脂コートしたバットに入れ真空オーブンで $200^\circ\text{C}$ 、2時間、660Paの圧力で減圧乾燥した。その後真

## 157

空オープンより取り出し、241.0 gの水酸基含有ポリイミド樹脂を得た。

次に、上記水酸基含有ポリイミド100 gを、DMF 200 gに溶解させ、これにメタクリル酸グリシジル（グリシジルメタクリレート、略称GMA、和光純薬製）15.1 g（0.11モル）、トリエチルアミン（和光純薬製）1.0 g（0.01モル）を加え、さらに重合禁止剤として、N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩（和光純薬製、商品名Q-1301、以下商品名で記載）を0.1 g加え、80℃で5時間攪拌した。得られたポリイミド溶液をメタノール1000 mlに投入し、析出した樹脂分をミキサーで粉碎した。その後、メタノールで洗浄し乾燥することにより、113.4 gの（A-1-2）感光性ポリイミド樹脂を得た。この感光性ポリイミド樹脂の水酸基当量は1132、重量平均分子量は35000であった。

<感光性ドライフィルムレジストの製造>

上記感光性ポリイミド樹脂15 gをジオキソラン35 gに溶解させ、固形分重量%（Sc）=30%のワニス（溶液）を調製した。次に、以下に示す各成分を混合して感光性樹脂組成物の有機溶媒溶液を調製し、Bステージ状態の感光性ドライフィルムレジストを製造した（製造例参照）。

（A-1-2）感光性ポリイミド樹脂

上記感光性ポリイミド樹脂（固形分で換算）：50重量部

（B）（メタ）アクリル系化合物

ビスフェノールA EO変性（エチレンオキサイド変性部位の繰り返し単位； $m+n \approx 4$ ）ジアクリレート（東亜合成（株）製、商品名アロニ

158

ックスM-211B) : 40重量部

ビスフェノールA E O変性 (エチレンオキサイド変性部位の繰り返し単位 ;  $m + n \approx 30$ ) ジアクリレート (新中村化学工業 (株) 製、商品名NKエステルA-BPE-30) : 10重量部

5 (C-1) 光反応開始剤 (副成分)

ビス (2, 4-シクロペンタジエン-1-イル) -ビス (2, 6'-ジフルオロ-3- (1H-ピロール-1-イル) -フェニル) チタニウム (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ (株) 製、商品名イルガキュア784) : 1重量部

10 <物性の評価>

得られた感光性ドライフィルムレジストについて、上述した物性の評価を行った。その結果、アルカリ溶解性は、感光性ドライフィルムレジストのBステージ状態での溶解時間が40秒となり合格であった。また、現像性は、 $100 \times 100 \mu\text{m}$ 角の穴および $200 \times 200 \mu\text{m}$ 角の穴を現像することができたことより合格であった。さらに、半田耐熱性は、(i) 常態、(ii) 吸湿ともに、30秒ディップ可能温度はそれぞれ $320^\circ\text{C}$ であり合格であった。また、電気絶縁性は $7.13 \times 10^8 \Omega$ で合格であった。

[実施例6]

20 <(A-1-2) 感光性ポリイミド樹脂の合成>

実施例5で得られた水酸基含有ポリイミド100gを、DMF100gに溶解させ、これにメタクリル酸無水物 (和光純薬製) 16.9g (0.11モル)、トリエチルアミン (和光純薬製) 1.0g (0.01モル) を加え、室温で3時間、 $50^\circ\text{C}$ で約1時間加熱攪拌した。得られ

たポリイミド溶液をメタノール1000mlに投入し、析出した樹脂分をミキサーで粉碎した。その後、メタノールで洗浄し乾燥することにより、115.9gの(A-1-2)感光性ポリイミド樹脂を得た。この感光性ポリイミド樹脂の水酸基当量は1058、重量平均分子量は34000であった。

#### <感光性ドライフィルムレジストの製造>

上記感光性ポリイミド樹脂15gをジオキソラン35gに溶解させ、固形分重量%(Sc)=30%のワニス(溶液)を調製した。次に、以下に示す各成分を混合して感光性樹脂組成物の有機溶媒溶液を調製し、Bステージ状態の感光性ドライフィルムレジストを製造した(製造例参照)。

#### (A-1-2) 感光性ポリイミド樹脂

上記感光性ポリイミド樹脂(固形分で換算): 50重量部

#### (B) (メタ) アクリル系化合物

ビスフェノールA EO変性(エチレンオキサイド変性部位の繰り返し単位; $m+n \approx 4$ ) ジアクリレート(東亜合成(株)製、商品名アロニックスM-211B): 40重量部

ビスフェノールA EO変性(エチレンオキサイド変性部位の繰り返し単位; $m+n \approx 30$ ) ジアクリレート(新中村化学工業(株)製、商品名NKエステルA-BPE-30): 10重量部

#### (C-1) 光反応開始剤(副成分)

ビス(2,4-シクロペンタジエン-1-イル)-ビス(2,6'-ジフルオロ-3-(1H-ピロール-1-イル)-フェニル)チタニウム(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製、商品名イルガキュア78

160

4) : 1 重量部

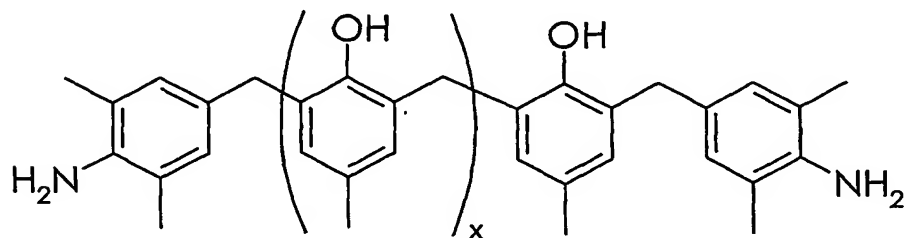
## &lt;物性の評価&gt;

得られた感光性ドライフィルムレジストについて、上述した物性の評価を行った。その結果、アルカリ溶解性は、感光性ドライフィルムレジストのBステージ状態での溶解時間が40秒となり合格であった。また、現像性は、 $100 \times 100 \mu\text{m}$ 角の穴および $200 \times 200 \mu\text{m}$ 角の穴を現像することができたことより合格であった。さらに、半田耐熱性は、(i) 常態、(ii) 吸湿ともに、30秒ディップ可能温度はそれぞれ $320^\circ\text{C}$ であり合格であった。また、電気絶縁性は $7.55 \times 10^8 \Omega$ で合格であった。

## 〔実施例7〕

## &lt;(A-1-2) 感光性ポリイミド樹脂の合成&gt;

アミノ基含有フェノール誘導体（群栄化学（株）製、商品名DAM-R1）としては、次に示す構造のものを用いた（実施例2のDAM-R1とはxの数値が異なる）。



$$x = 3.176$$

攪拌機を備えた500mlのセパラブルフラスコにDAM-R1を185g（0.27モル）、およびDMF100gを入れ、攪拌によりDAM-R1のDMF溶液を調製した。次に上記DMF溶液に、KF-8010を24.9g（0.03モル）添加し、均一になるまで激しく攪

## 161

拌し、DAM-R1およびKF-8010のDMF溶液を調製した。次いで、ESDA173g（0.30モル）をDMF300gに溶かし上記DMF溶液に加えて約1時間激しく攪拌を続け、ポリアミド酸溶液を得た。このポリアミド酸溶液をフッ素樹脂コートしたバットに入れ真空  
5 オープンで200℃、2時間、660Paの圧力で減圧乾燥した。その後真空オープンより取り出し、345gの水酸基含有ポリイミド樹脂を得た。

上記水酸基含有ポリイミド139.8gを、DMF200gに溶解させ、これにGMA15.1g（0.11モル）、トリエチルアミン1.0g（0.01モル）を加え、さらに重合禁止剤としてQ-1301を  
10 0.1g加え、80℃で5時間攪拌した。得られたポリイミド溶液をメタノール1000mlに投入し、析出した樹脂分をミキサーで粉碎した。その後、メタノールで洗浄し乾燥することにより、145.4gの（A-1-2）感光性ポリイミド樹脂を得た。この感光性ポリイミド樹脂  
15 の水酸基当量は1510、重量平均分子量は28000であった。

＜感光性ドライフィルムレジストの製造＞

上記感光性ポリイミド樹脂7.5g、および実施例5で合成した感光性ポリイミド樹脂7.5gをジオキソラン35gに溶解させ、固形分重量%（Sc）=30%のワニス（溶液）を調製した。次に、以下に示す  
20 各成分を混合して感光性樹脂組成物の有機溶媒溶液を調製し、Bステージ状態の感光性ドライフィルムレジストを製造した（製造例参照）。

（A-1-2）感光性ポリイミド樹脂

本実施例で合成した感光性ポリイミド樹脂（固形分で換算）：30重量部

## 162

実施例5で合成した感光性ポリイミド樹脂（固形分で換算）：30重量部

(B) (メタ) アクリル系化合物

ビスフェノールA E O変性（エチレンオキサイド変性部位の繰り返し  
5 単位； $m+n \div 30$ ）ジアクリレート（新中村化学工業（株）製、商品名NKエステルA-BPE-30）：20重量部

ビスフェノールA E O変性（エチレンオキサイド変性部位の繰り返し  
単位； $m+n \div 10$ ）ジアクリレート（新中村化学工業（株）製、商品名NKエステルA-BPE-10）：20重量部

10 (C-1) 光反応開始剤（副成分）

ビス（2，4，6-トリメチルベンゾイル）フェニルホスフィンオキサイド（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製、商品名イルガキュア819）：1重量部

<物性の評価>

15 得られた感光性ドライフィルムレジストについて、上述した物性の評価を行った。その結果、アルカリ溶解性は、感光性ドライフィルムレジストのBステージ状態での溶解時間が60秒となり合格であった。また、現像性は $200 \times 200 \mu\text{m}$ 角の穴を現像することができたことより合格であった。さらに、半田耐熱性は、(i) 常態、(ii) 吸湿ともに  
20 、30秒ディップ可能温度はそれぞれ $340^\circ\text{C}$ であり合格であった。また、電気絶縁性は $1.71 \times 10^8 \Omega$ で合格であった。

〔実施例8〕

< (A-1-2) 感光性ポリイミド樹脂の合成 >

攪拌機を備えた500mlのセパラブルフラスコにbis-A-P-A



## 163

F を 76.9 g (0.21 モル)、および DMF 100 g を入れ、攪拌により bis-AP-AF の DMF 溶液を調製した。次に上記 DMF 溶液に、KF-8010 を 74.7 g (0.09 モル) 添加し、均一になるまで激しく攪拌し、bis-AP-AF および KF-8010 の DMF 溶液を調製した。次いで、ESDA 173 g (0.30 モル) を DMF 300 g に溶かし上記 DMF 溶液に加えて約 1 時間激しく攪拌を続け、ポリアミド酸溶液を得た。このポリアミド酸溶液をフッ素樹脂コートしたバットに入れ真空オーブンで 200℃、2 時間、660 Pa の圧力で減圧乾燥した。その後真空オーブンより取り出し、285.6 g の水酸基含有ポリイミド樹脂を得た。

次に、上記水酸基含有ポリイミド 111.4 g を DMF 200 g に溶解させ、これに GMA 15.1 g (0.11 モル)、トリエチルアミン 1.0 g (0.01 モル) を加え、さらに重合禁止剤 Q-1301 を 0.1 g 加え、80℃で 5 時間攪拌した。得られたポリイミド溶液をメタノール 1000 ml に投入し、析出した樹脂分をミキサーで粉砕した。その後、メタノールで洗浄し乾燥することにより、120.1 g の (A-1-2) 感光性ポリイミド樹脂を得た。この感光性ポリイミド樹脂の水酸基当量は 1240、重量平均分子量は 43000 であった。

<感光性ドライフィルムレジストの製造>

上記感光性ポリイミド樹脂 15 g をジオキソラン 35 g に溶解させ、固形分重量% (Sc) = 30% のワニス (溶液) を調製した。次に、以下に示す各成分を混合して感光性樹脂組成物の有機溶媒溶液を調製し、B ステージ状態の感光性ドライフィルムレジストを製造した (製造例参照)。

## 164

(A-1-2) 感光性ポリイミド樹脂

上記感光性ポリイミド樹脂（固形分で換算）：60重量部

(B) (メタ) アクリル系化合物

グリシジルメタクリレート：5重量部

5 エポキシアクリレート（新中村化学工業（株）製、商品名NKオリゴE  
A-1010）：25重量部

ビスフェノールA EO変性（エチレンオキサイド変性部位の繰り返し  
単位； $m+n \approx 30$ ）ジアクリレート（新中村化学工業（株）製、商品  
名NKエステルA-BPE-30）：10重量部

10 (C-1) 光反応開始剤（副成分）

ビス（2，4，6-トリメチルベンゾイル）フェニルホスフィンオキサ  
イド（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製、商品名イルガキュ  
ア819）：1重量部

(C-3) 硬化剤（副成分）

15 4，4'-ジアミノジフェニルスルホン（DDS）：3重量部

<物性の評価>

得られた感光性ドライフィルムレジストについて、上述した物性の評  
価を行った。その結果、アルカリ溶解性は、感光性ドライフィルムレジ  
ストのBステージ状態での溶解時間が40秒となり合格であった。また  
20、現像性は $100 \times 100 \mu\text{m}$ 角の穴および $200 \times 200 \mu\text{m}$ 角の穴  
を現像することができたことより合格であった。さらに、半田耐熱性は  
、(i) 常態、(ii) 吸湿ともに、30秒ディップ可能温度はそれぞれ  
320℃であり合格であった。また、電気絶縁性は $1.75 \times 10^9 \Omega$   
で合格であった。

## 165

## 〔実施例 9〕

## ＜感光性ドライフィルムレジストの製造＞

以下に示す成分を混合して感光性樹脂組成物の有機溶媒溶液を調整し、B ステージ状態の感光性ドライフィルムレジストを製造した（製造例参照）。

## （A-1-2）感光性ポリイミド樹脂

実施例 8 で得られた感光性ポリイミド樹脂（固形分で換算）：40 重量部

## （B）（メタ）アクリル系化合物

エポキシアクリレート（新中村化学工業（株）製、商品名 NK オリゴ E A-1010）：10 重量部

ビスフェノール A タイプのエポキシアクリレート（ダイセル UCB（株）製、商品名 Ebecryl 3700）：30 重量部

ビスフェノール A EO 変性（エチレンオキサイド変性部位の繰り返し単位； $m+n \approx 30$ ）ジアクリレート（新中村化学工業（株）製、商品名 NK エステル A-BPE-30）：10 重量部

## （C-1）光反応開始剤（副成分）

ビス（2, 4, 6-トリメチルベンゾイル）フェニルホスフィンオキサイド（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製、商品名 イルガキュア 819）：3 重量部

## （C-3）硬化剤（副成分）

4, 4'-ジアミノジフェニルメタン（DDM）：1 重量部

## （C-4）エポキシ樹脂（副成分）

ビスフェノール A 型エポキシ樹脂（ジャパンエポキシレジン（株）製、

## 166

商品名エピコート828) : 10重量部

<物性の評価>

得られた感光性ドライフィルムレジストについて、上述した物性の評価を行った。その結果、アルカリ溶解性は、感光性ドライフィルムレジストのBステージ状態での溶解時間が50秒となり合格であった。また、現像性は $100 \times 100 \mu\text{m}$ 角の穴および $200 \times 200 \mu\text{m}$ 角の穴を現像することができたことより合格であった。さらに、半田耐熱性は、(i) 常態、(ii) 吸湿ともに、30秒ディップ可能温度はそれぞれ $330^\circ\text{C}$ であり合格であった。また、電気絶縁性は $3.21 \times 10^9 \Omega$ で合格であった。

[比較例3]

<ベースポリマーの合成>

攪拌機を備えた500mlのセパラブルフラスコにESDAを173g(0.30モル)、およびDMF300gを入れ、攪拌によりESDAのDMF溶液を調製した。次いで、BAPS-Mを86.5g(0.20モル)をDMF100gに溶かし上記DMF溶液に加えて均一になるまで激しく攪拌し、ESDAおよびBAPS-MのDMF溶液を調製した。このDMF溶液にKF-8010を83.5g(0.10モル)添加し1時間攪拌を続け、ポリアミド酸溶液を得た。このポリアミド酸溶液をフッ素樹脂コートしたバットに入れ真空オーブンで $200^\circ\text{C}$ 、2時間、660Paの圧力で減圧乾燥した。その後真空オーブンより取り出し、315gのポリイミド樹脂を得た。このポリイミド樹脂は、構造中に水酸基を有さず、感光性基も導入されていない。

<感光性ドライフィルムレジストの製造>

## 167

上記ポリイミド樹脂 15 g をジオキソラン 35 g に溶解させ、固形分重量% (S c) = 30% のワニス (溶液) を調製した。次に、B ステージ状態の感光性ドライフィルムレジストを製造した (製造例参照)。すなわち、実施例 5 における (A-1-2) 感光性ポリイミド樹脂溶液の代わりに、上記ポリイミド溶液を用いること以外は、全く同様の条件で感光性ドライフィルムレジストを製造した。

## &lt; 物性の評価 &gt;

得られた感光性ドライフィルムレジストについて、上述した物性の評価を行った。その結果、アルカリ溶解性は、180 秒間現像処理を行っても、上記感光性ドライフィルムレジストの厚みが、現像前と現像後とで 25  $\mu$ m から 22  $\mu$ m に減少するだけで、感光性ドライフィルムレジストがサンプル全面に溶け残っており不合格であった。また、現像性は、100  $\times$  100  $\mu$ m 角の穴および 200  $\times$  200  $\mu$ m 角の穴を共に現像することができず不合格であった。さらに、半田耐熱性は、(i) 常態、(ii) 吸湿ともに、30 秒ディップ可能温度はそれぞれ 320  $^{\circ}$ C であり合格であった。また、電気絶縁性は、2.88  $\times$  10<sup>10</sup>  $\Omega$  で合格であった。

このように、水酸基を含有しないポリイミド樹脂をベースポリマー (すなわち (A) ベース樹脂成分) として用いると、半田耐熱性や電気絶縁性は良好となるが、アルカリ溶解性および現像性 (すなわち水系現像性) が劣っていた。

## [ 比較例 4 ]

## &lt; ベースポリマーの合成 &gt;

メチルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、2-エチルヘキ

シルアクリレート、およびメタクリル酸のモノマーをポリイミド樹脂の原料として用いた。これらのモノマー成分を、公知の方法を用いて共重合し、カルボキシル基含有共重合体を得た。なお、上記の共重合反応における各モノマー成分の重合比は、メチルメタクリレート／*n*-ブチルメタクリレート／2-エチルヘキシルアクリレート／メタクリル酸＝60／10／10／20（重量基準）とした。

#### <感光性ドライフィルムレジストの製造>

実施例9の（A-1-2）感光性ポリイミド樹脂の代わりに、上記のようにして合成したアクリル系共重合体をベースポリマーとして用いること以外は、実施例9と全く同様の条件で感光性ドライフィルムレジストを製造した。

#### <物性の評価>

得られた感光性ドライフィルムレジストについて、上述した物性の評価を行った。その結果、アルカリ溶解性は、感光性ドライフィルムレジストのBステージ状態での溶解時間が30秒となり合格であった。また、現像性は、100×100μm角の穴および200×200μm角の穴を現像することができたことより合格であった。さらに、半田耐熱性は、（i）常態での30秒ディップ可能温度が270℃、（ii）吸湿での30秒ディップ可能温度が250℃であり、不合格であった。また、電気絶縁性は、印加時間220時間経過後に回路が短絡し、不合格であった。

このように、芳香環を有さない構造のモノマーから合成されるアクリル系共重合体をベースポリマーとして用いると、アルカリ溶解性および現像性（水系現像性）は良好となるが、半田耐熱性や電気絶縁性は劣っ

ていた。

〔実施例 10〕

＜（A-1-3）可溶性ポリイミド樹脂の合成＞

5 攪拌機を備えた 500 ml のセパラブルフラスコに DAM-1 を 69  
・ 7 g（0.27 モル）、および DMF 100 g を入れ、攪拌により D  
AM-1 の DMF 溶液を調製した。次に、この DMF 溶液に、KF-8  
010 を 24.9 g（0.03 モル）添加し、均一になるまで激しく攪拌  
し、DAM-1 および KF-8010 の DMF 溶液を調製した。次いで  
10、ESDA 173 g（0.30 モル）を DMF 300 g に溶かし上記 D  
MF 溶液に加えて約 1 時間激しく攪拌を続け、ポリアミド酸溶液を得た。  
このポリアミド酸溶液をフッ素樹脂コートしたバットに入れ真空オー  
プンで 200℃、2 時間、660 Pa の圧力で減圧乾燥した。その後真  
空オープンより取り出し、241.0 g の水酸基含有ポリイミド樹脂を  
得た。

15 この水酸基含有ポリイミド樹脂の水酸基当量は 475 であり、重量平  
均分子量は 45000 であった。また、この水酸基含有ポリイミド樹脂  
はテトラヒドロフラン 100 g（20℃）に 50 g 以上溶解した。

次に、上記水酸基含有ポリイミド 60 g をジオキソラン 140 g に溶  
解させ、これに GMA 10.82 g（0.076 ミリモル）、トリエチ  
20 ルアミン 0.38 g（3.8 ミリモル）を加え、さらに重合禁止剤とし  
て Q-1301 を 0.001 g 加え、60℃で 8 時間攪拌した。このよ  
うにして、ポリイミドの側鎖の水酸基を GMA で変性し、イミド側鎖に  
メタクリル基を含有する（A-1-3）可溶性ポリイミド樹脂を合成し  
た。

## 170

## &lt;感光性ドライフィルムレジストの製造&gt;

上記可溶性ポリイミド樹脂 15 g をジオキソラン 35 g に溶解させ、固形分重量% (S c) = 30% のワニス (溶液) を調製した。次に、以下に示す各成分を混合して感光性樹脂組成物の有機溶媒溶液を調製し、  
5 B ステージ状態の感光性ドライフィルムレジストを製造した (製造例参照)。

## (A-1-3) 可溶性ポリイミド樹脂

上記可溶性ポリイミド樹脂 (固形分で換算) : 50 重量部

## (B) (メタ) アクリル系化合物

10 ビスフェノール A EO 変性 (エチレンオキサイド変性部位の繰り返し単位 ;  $m + n \approx 4$ ) ジアクリレート (東亜合成 (株) 製、商品名アロニックス M-211B) : 40 重量部

ビスフェノール A EO 変性 (エチレンオキサイド変性部位の繰り返し単位 ;  $m + n \approx 30$ ) ジアクリレート (新中村化学工業 (株) 製、商品  
15 名 NK エステル A-BPE-30) : 10 重量部

## (C-1) 光反応開始剤

ビス (2, 4-シクロペンタジエン-1-イル) -ビス (2, 6'-ジフルオロ-3-(1H-ピロール-1-イル)-フェニル) チタニウム (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ (株) 製、商品名イルガキュア 78  
20 4) : 0.1 重量部

## (D) 重合禁止剤 (貯蔵安定用添加剤)

N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩 (和光純薬 (株) 製、商品名 Q-1301) : 0.0005 重量部

## &lt;物性の評価&gt;



## 171

得られた感光性ドライフィルムレジストについて、上述した物性の評価を行った。その結果、ワニスの粘度は、初期粘度  $A_0$  が 7.0 ポイズ、7 日間放置後の粘度  $A_1$  が 8.0 ポイズであり、粘度上昇率は 14.3 % であり合格であった。アルカリ溶解性は、溶解時間の初期値  $t_0$  が 30 秒であり、7 日間放置後の値  $t_1$  が 30 秒であり、変化率が 0 % で合格であった。また、現像性は、現像時間 60 秒で  $100 \times 100 \mu\text{m}$  角の穴および  $200 \times 200 \mu\text{m}$  角の穴を現像することができたことより合格であった。さらに、耐加水分解性は異常なく合格であった。

## 〔実施例 11〕

## ＜（A-1-3）可溶性ポリイミド樹脂の合成＞

実施例 11 で得られた水酸基含有ポリイミド 60 g をジオキソラン 140 g に溶解させ、これにエポキシ基を有するアクリル化合物（新中村化学（株）製、商品名 NK オリゴ EA-1010）30.50 g、トリエチルアミン 0.38 g（3.8 ミリモル）を加え、さらに重合禁止剤として Q-1301 を 0.001 g 加え、60℃で 8 時間攪拌した。このようにして、ポリイミドの側鎖の水酸基を変性し、イミド側鎖にアクリル基を含有する（A-1-3）可溶性ポリイミド樹脂を合成した。

## ＜感光性ドライフィルムレジストの製造＞

実施例 10 における GMA 変性した可溶性ポリイミド樹脂の代わりに、上記 NK オリゴ EA-1010 で変性した可溶性ポリイミドを用いること以外は、全く同様の条件で感光性樹脂組成物のワニスおよび感光性ドライフィルムレジストを製造した。

## ＜物性の評価＞

得られた感光性ドライフィルムレジストについて、上述した物性の評

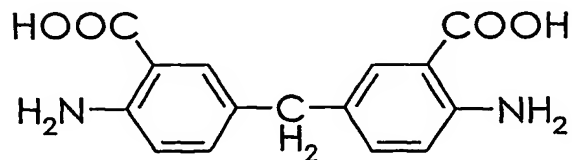
## 172

価を行った。その結果、ワニスの粘度は、初期粘度  $A_0$  が 9.0 ポイズ、7 日間放置後の粘度  $A_1$  が 10.0 ポイズであり、粘度上昇率は 11.1% であり合格であった。アルカリ溶解性は、溶解時間の初期値  $t_0$  が 40 秒であり、7 日間放置後の値  $t_1$  が 40 秒であり、変化率が 0% で合格であった。また、現像性は、現像時間 60 秒で  $100 \times 100 \mu\text{m}$  角の穴および  $200 \times 200 \mu\text{m}$  角の穴を現像することができたことより合格であった。さらに、耐加水分解性は異常なく合格であった。

## 〔実施例 12〕

## &lt; (A-1-3) 可溶性ポリイミド樹脂の合成 &gt;

ジアミンとしては、次に示す構造式を有するジアミン（和歌山精化（株）製、商品名 M B A A、以下商品名で記載）を用いた。



攪拌機を備えた 500 ml のセパラブルフラスコに M B A A を 76.9 g (0.21 モル)、および DMF 100 g を入れ、攪拌により M B A A の DMF 溶液を調製した。次に上記 DMF 溶液に、K F - 8010 を 74.7 g (0.09 モル) 添加し、均一になるまで激しく攪拌し、M B A A および K F - 8010 の DMF 溶液を調製した。次いで、E S D A 173 g (0.30 モル) を DMF 300 g に溶かし上記 DMF 溶液に加えて約 1 時間激しく攪拌を続け、ポリアミド酸溶液を得た。このポリアミド酸溶液をフッ素樹脂コートしたバットに入れ真空オーブンで 200℃、2 時間、660 Pa の圧力で減圧乾燥した。その後真空オーブンより取り出し、285.6 g の水酸基含有ポリイミド樹脂を得た。

## 173

この水酸基含有ポリイミド樹脂の水酸基当量は745であり、重量平均分子量は27000であった。また、この水酸基含有ポリイミド樹脂はテトラヒドロフラン100g（20℃）に50g以上溶解した。

次に、上記水酸基含有ポリイミド60gをジオキソラン140gに溶解させ、これにエポキシ基を有するアクリル化合物（新中村化学（株）製、商品名NKオリゴEA-1010）30.50g、トリエチルアミン0.38g（3.8ミリモル）を加え、さらに重合禁止剤としてQ-1301を0.001g加え、60℃で8時間攪拌した。このようにして、ポリイミドの側鎖の水酸基を変性し、イミド側鎖にアクリル基を含有する（A-1-3）可溶性ポリイミド樹脂を合成した。

## &lt;感光性ドライフィルムレジストの製造&gt;

上記可溶性ポリイミド樹脂15gをジオキソラン35gに溶解させ、固形分重量%（Sc）=30%のワニス（溶液）を調製した。次に、以下に示す各成分を混合して感光性樹脂組成物の有機溶媒溶液を調製し、Bステージ状態の感光性ドライフィルムレジストを製造した（製造例参照）。

## （A-1-3）可溶性ポリイミド樹脂

上記可溶性ポリイミド樹脂（固形分で換算）：65重量部

## （B）（メタ）アクリル系化合物

エポキシアクリレート（新中村化学工業（株）製、商品名NKオリゴEA-1010）：25重量部

ビスフェノールA EO変性（エチレンオキサイド変性部位の繰り返し単位； $m+n \approx 30$ ）ジアクリレート（新中村化学工業（株）製、商品名NKEステルA-BPE-30）：10重量部

174

## (C-1) 光反応開始剤 (副成分)

ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキシド(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製、商品名イルガキュア819): 1重量部

## 5 (C-3) 硬化剤 (副成分)

4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン(DDS): 3重量部

## (D) 酸化防止剤 (貯蔵安定用添加剤)

ハイドロキノン: 0.5重量部

## &lt;物性の評価&gt;

- 10 得られた感光性ドライフィルムレジストについて、上述した物性の評価を行った。その結果、ワニスの粘度は、初期粘度 $A_0$ が10.0ポイズ、7日間放置後の粘度 $A_1$ が10.5ポイズであり、粘度上昇率は5.0%であり合格であった。アルカリ溶解性は、溶解時間の初期値 $t_0$ が60秒であり、7日間放置後の値 $t_1$ が60秒であり、変化率が0%  
15 で合格であった。また、現像性は、現像時間90秒で $100 \times 100 \mu\text{m}$ 角の穴および $200 \times 200 \mu\text{m}$ 角の穴を現像することができたことより合格であった。さらに、耐加水分解性は異常なく合格であった。

## 〔実施例13〕

## &lt;(A-1-3) 可溶性ポリイミド樹脂の合成&gt;

- 20 攪拌機を備えた500mlのセパラブルフラスコに実施例2と同一のDAM-R1を185g(0.27モル)、およびDMF100gを入れ、攪拌によりDAM-R1のDMF溶液を調製した。次に上記DMF溶液に、KF-8010を24.9g(0.03モル)添加し、均一になるまで激しく攪拌し、DAM-R1およびKF-8010のDMF溶

175

液を調製した。次いで、ESDA 173 g (0.30モル)をDMF 300 gに溶かし上記DMF溶液に加えて約1時間激しく攪拌を続け、ポリアミド酸溶液を得た。このポリアミド酸溶液をフッ素樹脂コートしたバットに入れ真空オーブンで200℃、2時間、660 Paの圧力で減圧乾燥した。その後真空オーブンより取り出し、345 gの水酸基含有ポリイミド樹脂を得た。

この水酸基含有ポリイミド樹脂の水酸基当量は418であり、重量平均分子量は72000であった。また、この水酸基含有ポリイミド樹脂はテトラヒドロフラン100 g (20℃)に50 g以上溶解した。

次に、上記水酸基含有ポリイミド60 gをジオキソラン140 gに溶解させ、これにグリシジルビニルエーテル15.20 g、トリエチルアミン0.38 g (3.8ミリモル)を加え、さらに重合禁止剤としてQ-1301を0.001 g加え、60℃で8時間攪拌した。このようにして、ポリイミドの側鎖の水酸基をGMA変性し、イミド側鎖にビニル基を含有する(A-1-3)可溶性ポリイミド樹脂を合成した。

#### <感光性ドライフィルムレジストの製造>

上記可溶性ポリイミド樹脂7.5 g、および実施例12で合成した感光性ポリイミド樹脂7.5 gをジオキソラン35 gに溶解させ、固形分重量%(Sc)=30%のワニス(溶液)を調製した。次に、以下に示す各成分を混合して感光性樹脂組成物の有機溶媒溶液を調製し、Bステージ状態の感光性ドライフィルムレジストを製造した(製造例参照)。

#### (A-1-3) 可溶性ポリイミド樹脂

実施例12で合成した可溶性ポリイミド樹脂(固形分で換算): 40重量部

## 176

本実施例で合成した可溶性ポリイミド樹脂（固形分で換算）：20重量部

（B）（メタ）アクリル系化合物

ビスフェノールA E O変性（エチレンオキサイド変性部位の繰り返し  
5 単位； $m+n \approx 30$ ）ジアクリレート（新中村化学工業（株）製、商品  
名NKエステルA-BPE-30）：20重量部

ビスフェノールA E O変性（エチレンオキサイド変性部位の繰り返し  
単位； $m+n \approx 10$ ）ジアクリレート（新中村化学工業（株）製、商品  
名NKエステルA-BPE-10）：20重量部

10 （C-1）光反応開始剤

ビス（2，4，6-トリメチルベンゾイル）フェニルホスフィンオキサ  
イド（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製、商品名イルガキュ  
ア819）：1重量部

（D）酸化防止剤（貯蔵安定用添加剤、ヒンダードフェノール系）

15 ヘキサメチレンビス〔3-（3，5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ  
フェニル）プロピオネート〕（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）  
製、商品名イルガノックス259）：0.5重量部

<物性の評価>

得られた感光性ドライフィルムレジストについて、上述した物性の評  
20 価を行った。その結果、ワニスの粘度は、初期粘度 $A_0$ が7.0ポイズ  
、7日間放置後の粘度 $A_1$ が8.0ポイズであり、粘度上昇率は14.  
3%であり合格であった。アルカリ溶解性は、溶解時間の初期値 $t_0$ が  
60秒であり、7日間放置後の値 $t_1$ が70秒であり、変化率が16.  
7%であり合格であった。また、現像性は、現像時間90秒で100×

177

100  $\mu$ m角の穴および200×200  $\mu$ m角の穴を現像することができたことより合格であった。さらに、耐加水分解性は異常なく合格であった。

〔実施例14〕

5 <感光性ドライフィルムレジストの製造>

以下に示す成分を混合して感光性樹脂組成物の有機溶媒溶液を調整し、Bステージ状態の感光性ドライフィルムレジストを製造した（製造例参照）。

（A-1-3）可溶性ポリイミド樹脂

10 実施例12で合成した可溶性ポリイミド樹脂（固形分で換算）：40重量部

（B）（メタ）アクリル系化合物

エポキシアクリレート（新中村化学工業（株）製、商品名NKオリゴE A-10101）：10重量部

15 ビスフェノールAタイプのエポキシアクリレート（ダイセルUCB（株）製、商品名Ebecryl 3700）：30重量部

ビスフェノールA EO変性（エチレンオキサイド変性部位の繰り返し単位； $m+n \approx 30$ ）ジアクリレート（新中村化学工業（株）製、商品名NKエステルA-BPE-30）：10重量部

20 （C-1）光反応開始剤（副成分）

ビス（2,4,6-トリメチルベンゾイル）フェニルホスフィンオキサイド（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製、商品名イルガキュア819）：3重量部

（C-3）硬化剤（副成分）

178

4, 4'-ジアミノジフェニルメタン (DDM) : 1 重量部

(C-4) エポキシ樹脂 (副成分)

ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (東亜合成 (株) 製、商品名エピコート 828) : 10 重量部

5 (D) 重合禁止剤 (貯蔵安定用添加剤)

N-ニトロソフェニルヒドロキシルアルミニウム塩 (和光純薬 (株) 製、商品名 Q-1301) : 0.0005 重量部

<物性の評価>

得られた感光性ドライフィルムレジストについて、上述した物性の評価を行った。その結果、ワニスの粘度は、初期粘度  $A_0$  が 12.0 ポイズ、7 日間放置後の粘度  $A_1$  が 13.0 ポイズであり、粘度上昇率は 8.3% であり合格であった。アルカリ溶解性は、溶解時間の初期値  $t_0$  が 30 秒であり、7 日間放置後の値  $t_1$  が 30 秒であり、変化率が 0% であり合格であった。また、現像性は、現像時間 60 秒で  $100 \times 100 \mu\text{m}$  角の穴および  $200 \times 200 \mu\text{m}$  角の穴を現像することができたことにより合格であった。さらに、耐加水分解性は異常なく合格であった。

[比較例 5]

<感光性ドライフィルムレジストの製造>

20 (D) 重合禁止剤を用いないこと以外は、実施例 10 と全く同様の条件で感光性樹脂組成物のワニスおよび感光性ドライフィルムレジストを製造した。

<物性の評価>

得られた感光性ドライフィルムレジストについて、上述した物性の評



## 179

価を行った。その結果、ワニスの粘度は、初期粘度  $A_0$  が 7.0 ポイズ、7 日間放置後の粘度  $A_1$  が 24.0 ポイズであり、粘度上昇率は 242.9 % であり不合格であった。アルカリ溶解性は、溶解時間の初期値  $t_0$  が 30 秒であり、7 日間放置後の値  $t_1$  が 180 秒であり、変化率が 500 % で不合格であった。一方、現像性は、現像時間 60 秒で  $100 \times 100 \mu\text{m}$  角の穴および  $200 \times 200 \mu\text{m}$  角の穴を現像することができたことより合格であった。また、耐加水分解性は異常なく合格であった。

このように、重合性官能基を含有し、かつ、カルボキシル基および水酸基の少なくとも一方を含有する (A-1-3) 可溶性ポリイミド樹脂をベースポリマーとして用いても、重合禁止剤等の (D) 貯蔵安定用添加剤を用いない場合は、現像性や耐加水分解性は良好であるものの、ワニスの粘度上昇が非常に大きく、溶解時間も急激に長くなった。したがって、ワニスや感光性ドライフィルムレジストの貯蔵安定性が非常に劣る結果が示された。

## 〔比較例 6〕

## ＜感光性ドライフィルムレジストの製造＞

実施例 12 で合成した水酸基含有ポリイミド（変性前のもの）をベースポリマーとして用いるとともに、(D) 重合禁止剤を用いないこと以外は、実施例 12 と全く同様の条件で感光性樹脂組成物のワニスおよび感光性ドライフィルムレジストを製造した。

## ＜物性の評価＞

得られた感光性ドライフィルムレジストについて、上述した物性の評価を行った。その結果、ワニスの粘度は、初期粘度  $A_0$  が 10.0 ポイ

## 180

ズ、7日間放置後の粘度 $A_1$ が15.0ポイズであり、粘度上昇率は50.0%であり不合格であった。アルカリ溶解性は、溶解時間の初期値 $t_0$ が60秒であり、7日間放置後の値 $t_1$ が100秒であり、変化率が66.7%で不合格であった。また、耐加水分解性は、銅ラインに変色  
5 が見られ不合格であった。一方、現像性は、現像時間90秒で $100 \times 100 \mu\text{m}$ 角の穴および $200 \times 200 \mu\text{m}$ 角の穴を現像することができたことより合格であった。

このように、カルボキシ基を含有するが重合性官能基は含有しない可溶性ポリイミド樹脂をベースポリマーとして用い、重合禁止剤等の  
10 D) 貯蔵安定用添加剤を用いない場合には、現像性は良好であるものの、(B) (メタ) アクリル系化合物が反応してしまうため、ワニスの粘度上昇が大きくなり、また、溶解時間も長くなった。したがって、ワニスや感光性ドライフィルムレジストの貯蔵安定性が劣る結果が示された。また、硬化後の耐加水分解性も劣る結果が示された。ただし、ワニス  
15 の粘度上昇や溶解時間の変化量は、(A-1-3) 可溶性ポリイミド樹脂を使用した比較例5と比べると小さい結果が示された。

## 〔比較例7〕

## ＜ベースポリマーの合成＞

攪拌機を備えた500mlのセパラブルフラスコにESDAを173  
20 g (0.30モル)、およびDMF300gを入れ、攪拌によりESDAのDMF溶液を調製した。次いで、BAPS-Mを86.5g (0.20モル)をDMF100gに溶かし上記DMF溶液に加えて均一になるまで激しく攪拌し、ESDAおよびBAPS-MのDMF溶液を調製した。このDMF溶液にKF-8010を83.5g (0.10モル)

## 181

添加し1時間攪拌を続け、ポリアミド酸溶液を得た。このポリアミド酸溶液をフッ素樹脂コートしたバットに入れ真空オーブンで200℃、2時間、660Paの圧力で減圧乾燥した。その後真空オーブンより取り出し、315gのポリイミド樹脂を得た。

- 5        このポリイミド樹脂は、この水酸基含有ポリイミド樹脂はテトラヒドロフラン100g（20℃）に50g以上溶解したため、本発明で定義する可溶性ポリイミド樹脂に該当するが、イミド側鎖に水酸基またはカルボキシル基を有していない。なお、重量平均分子量は45000であった。

10        <感光性ドライフィルムレジストの製造>

ベースポリマーとして上記可溶性ポリイミド樹脂を用いたこと以外は、実施例10と全く同様の条件で感光性樹脂組成物のワニスおよび感光性ドライフィルムレジストを製造した。

          <物性の評価>

- 15        得られた感光性ドライフィルムレジストについて、上述した物性の評価を行った。その結果、ワニスの粘度は、初期粘度 $A_0$ が8.0ポイズ、7日間放置後の粘度 $A_1$ が9.0ポイズであり、粘度上昇率は12.5%であり合格であった。また、耐加水分解性は異常なく合格であった。しかしながら、アルカリ溶解性は、現像処理を180秒間行っても溶解しなかったため不合格であった。さらに、現像性は、180秒間現像処理を行っても、感光性ドライフィルムレジストの厚みが現像前の25
- 20         $\mu\text{m}$ から現像後に22 $\mu\text{m}$ に減少するだけで、100×100 $\mu\text{m}$ 角の穴、200×200 $\mu\text{m}$ 角の穴はともに現像できておらず、感光性ドライフィルムレジストがサンプル全面に残っているため不合格であっ

た。

このように、重合性官能基とカルボキシル基または水酸基とを含有しない可溶性ポリイミド樹脂をベースポリマーとして用いると、ワニスの貯蔵安定性や、硬化後の耐加水分解性は良好となるが、アルカリ溶解性および現像性が劣る結果が示された。

〔比較例 8〕

(D) 重合禁止剤を用いないこと以外は比較例 7 と全く同様の条件で感光性樹脂組成物のワニスおよび感光性ドライフィルムレジストを製造した。その結果、ワニスの粘度が、初期粘度  $A_0$  が 8.0 ポイズ、7 日間放置後の粘度  $A_1$  が 12.0 ポイズであり、粘度上昇率は 50.0 % であり不合格となった以外は、比較例 7 と同じ結果が示された。

このように、重合性官能基とカルボキシル基または水酸基とを含有しない可溶性ポリイミド樹脂をベースポリマーとして用いるときに、重合禁止剤等の (D) 貯蔵安定用添加剤を用いなければ、耐加水分解性は良好であるが、(B) (メタ) アクリル系化合物が反応してしまうため、ワニスの粘度変化は大きく、またアルカリ溶解性および現像性も劣ることが示された。ただし、比較例 5 に示すような (A-1-3) 可溶性ポリイミド樹脂を用い、かつ、(D) 貯蔵安定用添加剤を用いない場合と比較すると、ワニスの粘度上昇は小さかった。

〔比較例 9〕

＜ベースポリマーの合成＞

メチルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、およびメタクリル酸のモノマーをポリイミド樹脂の原料として用いた。これらのモノマー成分を、公知の方法を用いて共重

合し、カルボキシル基含有共重合体を得た。なお、上記の共重合反応における各モノマー成分の重合比は、メチルメタクリレート／ $n$ -ブチルメタクリレート／2-エチルヘキシルアクリレート／メタクリル酸＝60／10／10／20（重量基準）とした。

5      <感光性ドライフィルムレジストの製造>

実施例12の（A-1-3）可溶性ポリイミド樹脂の代わりに、上記のようにして合成したアクリル系共重合体をベースポリマーとして用いること以外は、実施例12と全く同様の条件で感光性樹脂組成物のワニスおよび感光性ドライフィルムレジストを製造した。

10      <物性の評価>

得られた感光性ドライフィルムレジストについて、上述した物性の評価を行った。その結果、ワニスの粘度は、初期粘度  $A_0$  が 8.0 ポイズ、7日間放置後の粘度  $A_1$  が 9.0 ポイズであり、粘度上昇率は 12.5% であり合格であった。アルカリ溶解性は、溶解時間の初期値  $t_0$  が 30 秒であり、7日間放置後の値  $t_1$  が 30 秒であり、変化率が 0% で合格であった。また、現像性は、現像時間 40 秒で  $100 \times 100 \mu\text{m}$  角の穴および  $200 \times 200 \mu\text{m}$  角の穴を現像することができたことより合格であった。しかしながら、耐加水分解性については、銅のラインは変色ないものの、感光性ドライフィルムレジストが脆くなり、積層体  
15      サンプルを屈曲させると感光性ドライフィルムレジストが回路を描いたフレキシブル銅張板より剥がれてしまうため、不合格であった。  
20

このように、アクリル系共重合体をベースポリマーとして用いると、溶解時間の変化量は小さく、現像性は良好となるものの、耐加水分解性に劣ることが示された。

## 〔比較例 1 0〕

## ＜感光性ドライフィルムレジストの製造＞

実施例 1 2 の（A－1－3）可溶性ポリイミド樹脂の代わりに、比較  
例 9 で合成したアクリル系共重合体をベースポリマーとして用い、さら  
5 に、（D）重合禁止剤を用いないこと以外は、実施例 1 2 と全く同様の  
条件で感光性樹脂組成物のワニスおよび感光性ドライフィルムレジスト  
を製造した。

## ＜物性の評価＞

得られた感光性ドライフィルムレジストについて、上述した物性の評  
10 価を行った。その結果、ワニスの粘度は、初期粘度  $A_0$  が 8. 0 ポイズ  
、7 日間放置後の粘度  $A_1$  が 1 0. 0 ポイズであり、粘度上昇率は 2 5  
. 0 % であり不合格であった。アルカリ溶解性は、溶解時間の初期値  $t_0$   
が 3 0 秒であり、7 日間放置後の値  $t_1$  が 5 0 秒であり、変化率が 6 6  
. 7 % で不合格であった。また、耐加水分解性については、銅のライン  
15 は変色ないものの、感光性ドライフィルムレジストが脆くなり、積層体  
サンプルを屈曲させると感光性ドライフィルムレジストが回路を描いた  
フレキシブル銅張板より剥がれてしまうため、不合格であった。なお、  
現像性は、現像時間 4 0 秒で  $100 \times 100 \mu\text{m}$  角の穴および  $200 \times$   
 $200 \mu\text{m}$  角の穴を現像することができたことより合格であった。

20 このように、アクリル系共重合体をベースポリマーとして用い、（D）  
貯蔵安定用添加剤を全く用いないと、現像性は良好であるが、ワニス  
の粘度変化や溶解時間の変化量が大きく、耐加水分解性も劣る結果が示  
された。

次に、（A）ベース樹脂成分として、（A－3）感光性イミド（メタ

## 185

）アクリルシロキサンオリゴマー（感光性 I M A S O）を選択した場合の実施例・比較例について説明する。この場合における感光性樹脂組成物または感光性ドライフィルムレジストの物性の評価、感光性 I M A S O の具体的な合成例は次のようにして行った。

## 5      〔感光性ドライフィルムレジストの物性の評価〕

各実施例・比較例で製造した感光性樹脂組成物または感光性ドライフィルムレジストについて、（１）難燃性、（２）現像性、（３）半田耐熱性、（４）耐マイグレーション性、（５）密着性、（６）絶縁抵抗性、（７）イミドシロキサンオリゴマー（I S O）の重量平均分子量の各物性についての評価を行った。

## （１）難燃性

プラスチック材料の難燃性試験規格 U L 9 4 にしたがって、以下のように難燃性試験を行った。

感光性樹脂組成物溶液をバーコーターで遮光しながら、25  $\mu$  m 厚のポリイミドフィルム（鐘淵化学工業（株）製、25 A H フィルム）に塗布し、60  $^{\circ}$  C で 5 分、90 度で 5 分乾燥して、乾燥後の塗布厚みが 25  $\mu$  m になるようにした。次に、400 n m の光を 600 m J / c m <sup>2</sup> だけ露光してから、180  $^{\circ}$  C のオーブンで 2 時間加熱硬化させた。得られたサンプルを、1.27 c m 幅  $\times$  12.7 c m 長さ  $\times$  50  $\mu$  m 厚み（ポリイミドフィルムの厚みを含む）の寸法となるように切り取ったものを 20 本用意した。

20 本のうち 10 本は、（i）23  $^{\circ}$  C / 50 % 相対湿度 / 48 時間の条件で処理し、残りの 10 本は、（ii）70  $^{\circ}$  C で 168 時間処理後、無水塩化カルシウム入りデシケーターで 4 時間以上冷却する条件で処理し

## 186

た。

これら各サンプルの上部をクランプで止めて垂直に固定し、サンプル下部にバーナーの炎を10秒間近づけて着火した。10秒間経過したらバーナーの炎を遠ざけて、サンプルの炎や燃焼が何秒後に消えるか測定した。上記 (i) または (ii) の各条件につき、サンプルからバーナーの炎を遠ざけてから平均 (10本の平均) で5秒以内、最高で10秒以内に炎や燃焼が停止し自己消火したものを合格と判定した。1本でも10秒以内に消火しないサンプルがあったり、炎がサンプル上部のクランプのところまで上昇して燃焼したりするものは不合格とした。

(2) 現像性

感光性樹脂組成物溶液をバーコーターで、 $18\mu\text{m}$ 厚の電解銅箔 (三井金属製、商品名NDP-3 1/2oz) に塗布し、 $60^{\circ}\text{C}$ で5分、 $90^{\circ}$ で5分乾燥して、乾燥後の塗布厚みが $25\mu\text{m}$ になるようにして積層体を作製した。この積層体の感光性樹脂組成物の上にマスクパターンをのせ、波長 $400\text{nm}$ の光を $300\text{mJ}/\text{cm}^2$ だけ露光した。

その後、スプレー現像機 (サンハヤト (株) 製エッチングマシーン、商品名ES-655D) を用いて、1%の水酸化カリウムの水溶液 (液温 $40^{\circ}\text{C}$ )、スプレー圧 $0.85\text{MPa}$ 、現像液への滞留時間1分間の条件で積層田尾を現像した。用いたフォトマスクパターンは、 $100\times 100\mu\text{m}$ 角の微細な穴を描いたものである。積層体を現像後、蒸留水により洗浄して、現像液を除去し、乾燥させた。 $100\times 100\mu\text{m}$ 角の穴が現像できていれば、合格とした。

(3) 半田耐熱性

まず、 $18\mu\text{m}$ 厚の電解銅箔 (三井金属製、商品名NDP-3 1/



## 187

20 z) を 10 重量% 硫酸水溶液で 1 分間ソフトエッチング（銅箔表面の防錆剤を除去する工程）し、水洗い後、エタノール、アセトンで表面を洗ってから乾燥させた。感光性樹脂組成物溶液をバーコーターで、上記電解銅箔に塗布し、60℃で5分、90℃で5分乾燥して、乾燥後の  
5 塗布厚みが 25  $\mu\text{m}$  になるようにして積層体を作製した。この積層体の感光性樹脂組成物を、波長 400 nm の光を 300 mJ /  $\text{cm}^2$  だけ露光した。露光後の積層体を 4 cm 角に切り取り、180℃で2時間加熱硬化してサンプルとした。

このサンプルを、(i) 常態（20℃／相対湿度 40% の環境で 24  
10 時間）、または (ii) 吸湿（40℃／相対湿度 85% の環境で 48 時間）の各条件で調湿した後に、270℃以上の熔融半田に 1 分間ディップした。このディップにより銅箔とカバーレイの界面に膨れが発生したり剥離したりしていないか観察した。また、熔融半田の温度を徐々に上げていき、10℃毎に上記調湿後のサンプルを 30 秒間ディップして何℃  
15 まで異常が発生しないかを観察した。異常の発生しなかった最高温度を 30 秒ディップ可能温度とした。

#### （４）耐マイグレーション性

新日鐵化学製フレキシブル銅貼積層板（ポリイミド系の樹脂の両面に銅箔を形成している両面銅貼積層板、商品名 SC18-25-00WE  
20 ）について、一方の面のみエッチングした銅箔を除去し、片面のフレキシブル銅貼積層板とした。この片面のフレキシブル銅貼積層板に対して、図 1 に示す櫛型パターンの回路（パターン回路、ライン／スペース＝40 / 40  $\mu\text{m}$ ）を形成し、このパターン回路の上に、保護フィルムを剥離した感光性ドライフィルムレジストを積層し、100℃、2000

188

0 Pa・mの条件でラミネートした。その後、感光性ドライフィルムレジストに400nmの光を1800mJ/cm<sup>2</sup>だけ露光した後、180℃で2時間加熱して、カバーレイフィルムの被覆を完了した。

上記カバーレイフィルムを被覆したパターン回路に対して、85℃・85%RHの環境試験機中で、両端子11・21に100Vの直流電圧を印加し、抵抗値の変化やマイグレーションの有無（デンドライトの発生の有無）を1000時間まで観察した。

なお、マイグレーションおよびデンドライトについて説明すると、例えば、図1に示す櫛型回路10または20にリーク電流が生じるとすれば、隣接するライン（例えば、枝ライン13・23）の間に電位差が生じることにより、陽極となるラインで、当該ラインを形成する銅のイオン化が生じる。この銅イオンは、吸水したカバーレイフィルムに取り込まれてしまう。これがマイグレーションの発生である。また、この銅イオンの取り込みにより発生した銅イオンは、当該カバーレイフィルムを通じて陰極となるラインへ移動して析出する。この析出がデンドライトで、これが樹枝状に成長すると、隣接するライン同士が短絡することもある。

#### (5) 密着性

JIS-D-0202に準じて測定した。

#### (6) 絶縁抵抗性

JIS-C-6481に準じて測定した。

#### (7) イミドシロキサンオリゴマー（ISO）の重量平均分子量

(A-3) 感光性IMASOの前駆体となるISOの重量平均分子量を、高速GPC（東ソー社製、商品名HLC-8220GPC）を用い

て測定した。測定条件は、DMF (0.036M LiBr, 0.019M リン酸含む) を展開溶媒とし、カラムとしてShodex製、商品名: KD-805-M 2本を用い、カラム温度を40℃とし、検出器としてPI (PEO標準) を用い、流量を0.6ml/minとした。

5      [感光性IMASOの合成例1]

10      攪拌機を設置した500mlのセパラブルフラスコに、4,4'- (4,4'-イソプロピリデンジフェノキシ) ビスフタル酸無水物15.62g (0.030モル)、ジメチルホルムアミド (DMF) 30gを仕込み、攪拌機で攪拌して溶解させた。次に、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジカルボキシジフェニルメタン5.15g (0.018モル) をDMF 9gに溶解して加え、1時間激しく攪拌した。さらに、シリコンジアミン (信越シリコーン製、商品名KF-8010) 7.47g (0.009モル) を加え、1時間程度攪拌してアミド酸オリゴマー溶液を得た。

15      得られたアミド酸オリゴマー溶液をフッ素樹脂コートしたバットにとり、真空オーブンで、200℃、5000Paの圧力で2時間減圧乾燥し、25.0gのイミドシロキサンオリゴマー (ISO) を得た。得られたISOの重量平均分子量Mwは9060であった。

20      次に、得られたISO 18.12g (2ミリモル) をDMF 30gに溶解し、グリシジルメタクレート (和光純薬社製) 0.994g (7ミリモル)、トリエチルアミン (和光純薬社製) 0.2g (2ミリモル)、ラジカル安定剤 (和光純薬製、商品名Q1301) を100mg加え、100℃で3時間加熱した。反応溶液をメタノールに投入し、再沈後、乾燥して18gの感光性イミド (メタ) アクリルシロキサンオリゴマ

## 190

ー（感光性 I M A S O）を得た。得られた感光性 I M A S O 15 g をジオキソラン 35 g に溶解させ、S c（固形分濃度）= 30 % のワニスを調製した。

## 〔感光性 I M A S O の合成例 2〕

5 攪拌機を設置した 500 m l のセパラブルフラスコに、（2，2' -  
ビス（4 - ヒドロキシフェニル）プロパンジベンゾエート）- 3，3'，  
4，4' - テトラカルボン酸無水物 17.3 g（0.030 モル）、  
DMF 30 g を仕込み、攪拌機で攪拌して溶解させた。次に、4，4' -  
ジアミノ - 3，3' - ジカルボキシジフェニルメタン 5.15 g（0  
10 .018 モル）を DMF 9 g に溶解して加え、1 時間激しく攪拌する。  
さらに、シリコンジアミン（信越シリコーン製、商品名 K F - 8010）  
5.81 g（0.007 モル）を加え、1 時間程度攪拌してアミド酸  
オリゴマー溶液を得た。

得られたアミド酸オリゴマー溶液をフッ素樹脂コートしたバットにと  
15 り、真空オーブンで、200℃、5000 P a の圧力で 2 時間減圧乾燥  
し、23.5 g の I S O を得た。得られた I S O の重量平均分子量 M w  
は 5460 であった。

次に、得られた I S O 21.84 g（4 ミリモル）を DMF 35 g に  
溶解し、グリシジルメタクレート（和光純薬社製）2.13 g（15 ミ  
20 リモル）、トリエチルアミン（和光純薬社製）0.2 g（2 ミリモル）  
、ラジカル安定剤（和光純薬製、商品名 Q 1301）を 100 m g 加え  
、100℃で 3 時間加熱した。反応溶液をメタノールに投入し、再沈後  
、乾燥して 21 g の感光性 I M A S O を得た。得られた感光性 I M A S  
O 15 g をジオキソラン 35 g に溶解させ、S c（固形分濃度）= 30

%のワニスを調製した。

〔感光性 I M A S O の合成例 3〕

共沸管（エステル管またはデースターク蒸留管）および攪拌機を設置した 500 ml のセパラブルフラスコに、2, 2-ビス [3-アミノ  
5 -4-ヒドロキシフェニル] プロパン 6.2 g (0.024 モル)、シリ  
コンジアミン（信越シリコーン製、商品名 KF-8010）7.47  
g (0.009 モル)、DMF 30 g を仕込み、攪拌機で攪拌して溶解  
させた。次に、(2, 2'-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン  
ジベンゾエート) -3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸無水物 17  
10 .3 g (0.030 モル) を一気に加え約 3 分間攪拌した。さらに、ト  
ルエン 50 g、 $\beta$ -ピコリン 5 g を添加し、160℃に約 3 時間加熱し  
た。なお、このとき水の発生は約 2 時間で停止するとともに、発生した  
水は 1.1 ml であった。

得られた反応溶液をメタノールに投入し、再沈後、乾燥して 28.5  
15 g の I S O を得た。得られた I S O の重量平均分子量  $M_w$  は 10500  
であった。反応終了後、トルエンを留去した。

得られた I S O 21.0 g (2 ミリモル)、グリシジルメタクレート  
(和光純薬社製) 2.13 g (15 ミリモル)、トリエチルアミン（和  
光純薬社製）0.2 g (2 ミリモル)、ラジカル安定剤（和光純薬製、  
20 商品名 Q1301）を 100 mg 加え、100℃で 3 時間加熱した。反  
応溶液をメタノールに投入し、再沈後、乾燥して 20.5 g の感光性 I  
M A S O を得た。得られた感光性 I M A S O 15 g をジオキソラン 35  
g に溶解させ、S c（固形分濃度）= 30 % のワニスを調製した。

〔感光性 I M A S O の合成例 4〕

## 192

共沸管（エステル管またはディースターク蒸留管）および攪拌機を設置した500mlのセパラブルフラスコに、2, 2-ビス[3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル]トリフルオロプロパン8.79g（0.024モル）、シリコンジアミン（信越シリコーン製、商品名KF-8010）7.47g（0.009モル）、DMF30gを仕込み、攪拌機で攪拌して溶解させた。次に、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物8.83g（0.030モル）を一気に加え約60分間攪拌した。さらに、トルエン50g、 $\beta$ -ピコリン5gを添加し、160℃に約3時間加熱した。なお、このとき水の発生は約2時間で停止するとともに、発生した水は1.1mlであった。

得られた反応溶液をメタノールに投入し、再沈後、乾燥して、23gのISOを得た。得られたISOの重量平均分子量Mwは8600であった。反応終了後、トルエンを留去した。

得られたISO17.2g（2ミリモル）、グリシジルメタクレート（和光純薬社製）2.133g（15ミリモル）、トリエチルアミン（和光純薬社製）0.2g（2ミリモル）、ラジカル安定剤（和光純薬製、商品名Q1301）を100mg加え、100℃で3時間加熱した。反応溶液をメタノールに投入し、再沈後、乾燥して17gの感光性IMASOを得た。得られた感光性IMASO15gをジオキソラン35gに溶解させ、Sc（固形分濃度）=30%のワニスを調製した。

## 〔実施例15〕

次に示す（A-3）・（B）・（C）の各成分を混合して感光性樹脂組成物を調製し、PETフィルム上にパーコーターで塗布して乾燥することにより、Bステージの感光性ドライフィルムレジストを製造した。

## 193

このPETフィルム付き感光性ドライフィルムレジストの上に保護フィルムをラミネートして三層構造シート（積層体）を製造した。

（A-3）感光性IMASO

合成例1で合成した感光性IMASO：50重量部

5       （B）（メタ）アクリル系化合物

ビスフェノールA   EO変性（エチレンオキサイド変性部位の繰り返し単位； $m+n \approx 30$ ）ジアクリレート（新中村化学工業（株）製、商品名NKエステルA-BPE-30）：5重量部

10       ビスフェノールA   EO変性（エチレンオキサイド変性部位の繰り返し単位； $m+n \approx 4$ ）ジアクリレート（東亜合成（株）製、商品名アロニックスM-211B）：10重量部

（C-1）光反応開始剤（副成分）

3, 3', 4, 4' -テトラ（t-ブチルパーオキシカルボニル）ベンゾフェノン：1重量部

15       （C-1）増感剤（副成分）

4, 4' -ジエチルアミノベンゾフェノン：1重量部

（C-2）難燃剤（副成分）

第一工業製薬製、商品名BR-42M（ハロゲン含有メタクリレート）：35重量部

20       ＜物性の評価＞

得られた感光性ドライフィルムレジストについて上述の試験を行ったところ、現像性は、 $100\mu\text{m}\phi$ の微細な穴および $100\mu\text{m}/100\mu\text{m}$ のラインが現像でき、合格であった。また、接着強度は $500\text{Pa}\cdot\text{m}$ であり、難燃性試験は合格であった。また、半田耐熱性は、270

## 194

℃、1分間ディップ後のサンプルは、常態・吸湿サンプルともに、剥がれ、変色などの異常は観察されなかった。また、30秒ディップ可能温度は、常態・吸湿サンプルともに340℃であった。さらに、耐マイグレーション性は、1000時間後、抵抗値は $10^9\Omega$ 以上を保持し、デンドライトは観察されなかった。絶縁抵抗は、 $4 \times 10^{14}\Omega$ であった。

## 〔実施例16〕

次に示す(A-3)・(B)・(C)の各成分を混合して感光性樹脂組成物を調製し、PETフィルム上にバーコーターで塗布して乾燥することにより、Bステージの感光性ドライフィルムレジストを製造した。

このPETフィルム付き感光性ドライフィルムレジストの上に保護フィルムをラミネートして三層構造シート(積層体)を製造した。

## (A-3) 感光性IMASO

合成例2で合成した感光性IMASO:50重量部

## (B) (メタ)アクリル系化合物

ビスフェノールA EO変性(エチレンオキサイド変性部位の繰り返し単位; $m+n \approx 30$ )ジアクリレート(新中村化学工業(株)製、商品名NKエステルA-BPE-30):5重量部

ビスフェノールA EO変性(エチレンオキサイド変性部位の繰り返し単位; $m+n \approx 4$ )ジアクリレート(東亜合成(株)製、商品名アロニックスM-211B):10重量部

## (C-1) 光反応開始剤(副成分)

ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキザイド:1重量部

2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルメタン-1-オン:0.5重



## 量部

## (C-2) 難燃剤 (副成分)

第八化学工業製、商品名 P X - 2 0 0 (リン酸エステル) : 2 0 重量部

第八化学工業製、商品名 M R - 2 6 0 (ジフェニルー 2 - メタクロイル

5 オキシエチルホスフェート) : 1 5 重量部

## &lt;物性の評価&gt;

得られた感光性ドライフィルムレジストについて上述の試験を行ったところ、現像性は、 $100\mu\text{m}\phi$ の微細な穴および $100\mu\text{m}/100\mu\text{m}$ のラインが現像でき、合格であった。また、接着強度は $500\text{Pa}\cdot\text{m}$ であり、難燃性試験は合格であった。また、半田耐熱性は、 $270^\circ\text{C}$ 、1分間ディップ後のサンプルは、常態・吸湿サンプルともに、剥がれ、変色などの異常は観察されなかった。また、30秒ディップ可能温度は、常態・吸湿サンプルともに $350^\circ\text{C}$ であった。さらに、耐マイグレーション性は、1000時間後、抵抗値は $10^9\Omega$ 以上を保持し、デンドライトは観察されなかった。絶縁抵抗は、 $5\times 10^{14}\Omega$ であった。

## 〔実施例 17〕

次に示す (A-3) ・ (B) ・ (C) の各成分を混合して感光性樹脂組成物を調製し、PETフィルム上にバーコーターで塗布して乾燥することにより、Bステージの感光性ドライフィルムレジストを製造した。

20 このPETフィルム付き感光性ドライフィルムレジストの上に保護フィルムをラミネートして三層構造シート (積層体) を製造した。

## (A-3) 感光性 IMASO

合成例 3 で合成した感光性 IMASO : 5 0 重量部

## (B) (メタ) アクリル系化合物

## 196

ビスフェノールA EO変性（エチレンオキサイド変性部位の繰り返し単位； $m+n \approx 30$ ）ジアクリレート（新中村化学工業（株）製、商品名NKエステルA-BPE-30）：5重量部

5 ビスフェノールA EO変性（エチレンオキサイド変性部位の繰り返し単位； $m+n \approx 4$ ）ジアクリレート（東亜合成（株）製、商品名アロニックスM-211B）：10重量部

（C-1）光反応開始剤

ビス（2, 4, 6-トリメチルベンゾイル）-フェニルフォスフィンオキサイド：1重量

10 ビス（ $\eta$ 5-2, 4-シクロペンタジエン-1-イル）-ビス（2, 6-ジフルオロ-3-（1H-ピロール-1-イル）-フェニル）チタニウム：1重量部

（C-2）難燃剤（副成分）

15 大塚化学社製、商品名SPE-100（ホスファゼン化合物）：15重量部

第一工業製薬製、商品名BR-30（含ハロゲンアクリル化合物）：20重量部

<物性の評価>

20 得られた感光性ドライフィルムレジストについて上述の試験を行ったところ、現像性は、 $100\mu m\phi$ の微細な穴および $100\mu m/100\mu m$ のラインが現像でき、合格であった。また、接着強度は $500Pa \cdot m$ であり、難燃性試験は合格であった。また、半田耐熱性は、 $270^\circ C$ 、1分間ディップ後のサンプルは、常態・吸湿サンプルともに、剥がれ、変色などの異常は観察されなかった。また、30秒ディップ可能温

197

度は、常態・吸湿サンプルともに345℃であった。さらに、耐マイグレーション性は、1000時間後、抵抗値は $10^9\Omega$ 以上を保持し、デンドライトは観察されなかった。絶縁抵抗は、 $7 \times 10^{14}\Omega$ であった。

## 〔実施例18〕

5 次を示す(A-3)・(B)・(C)の各成分を混合して感光性樹脂組成物を調製し、PETフィルム上にバーコーターで塗布して乾燥することにより、Bステージの感光性ドライフィルムレジストを製造した。このPETフィルム付き感光性ドライフィルムレジストの上に保護フィルムをラミネートして三層構造シート(積層体)を製造した。

10 (A-3) 感光性IMASO

合成例4で合成した感光性IMASO:50重量部

(B) (メタ)アクリル系化合物

ビスフェノールA EO変性(エチレンオキサイド変性部位の繰り返し単位; $m+n \approx 30$ ) ジアクリレート(新中村化学工業(株)製、商品名NKエステルA-BPE-30):5重量部

15 ビスフェノールA EO変性(エチレンオキサイド変性部位の繰り返し単位; $m+n \approx 4$ ) ジアクリレート(東亜合成(株)製、商品名アロニックスM-211B):10重量部

(C-1) 光反応開始剤(副成分)

20 ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキサイド:1重量部

(C-2) 難燃剤(副成分)

第一工業製薬製、商品名BR-42M(ハロゲン含有メタクリル化合物):35重量部

### <物性の評価>

得られた感光性ドライフィルムレジストについて上述の試験を行ったところ、現像性は、 $100\mu\text{m}\phi$ の微細な穴および $100\mu\text{m}/100\mu\text{m}$ のラインが現像でき、合格であった。また、接着強度は $500\text{Pa}\cdot\text{m}$ であり、難燃性試験は合格であった。また、半田耐熱性は、 $270^\circ\text{C}$ 、1分間ディップ後のサンプルは、常態・吸湿サンプルともに、剥がれ、変色などの異常は観察されなかった。また、30秒ディップ可能温度は、常態・吸湿サンプルともに $335^\circ\text{C}$ であった。さらに、耐マイグレーション性は、1000時間後、抵抗値は $10^9\Omega$ 以上を保持し、デンドライトは観察されなかった。絶縁抵抗は、 $2\times 10^{14}\Omega$ であった。

### 〔比較例 11〕

上記(A-3)感光性IMASOの代わりにメタアクリル酸の共重合体(メタクリル酸メチル57重量%、メタアクリル酸23重量%、アクリル酸ブチル10重量%の三元共重合体)のメチルエチルケトン溶液(固形分濃度32%、重量平均分子量85000)50重量部を用いた以外は、実施例15と同様にして感光性ドライフィルムレジストを含む3層構造シートを得た。

### <物性の評価>

得られた感光性ドライフィルムレジストについて上述の試験を行ったところ、燃焼性は、炎をあげて燃焼し、規格UL94V-0に不合格であった。一方、現像性試験を行ったところ、 $100\mu\text{m}\times 100\mu\text{m}$ 角の微細な穴が現像でき、合格であった(ただし、この際の現像液は1%炭酸ナトリウム水溶液で行った)。接着強度は $400\text{Pa}\cdot\text{m}$ であった。また、半田耐熱性は、 $270^\circ\text{C}$ 、1分間ディップ後のサンプルは、常

## 199

態・吸湿サンプルともに、剥がれ、変色などの異常は観察されなかったが、吸湿サンプルには膨れが観察された。また、30秒ディップ可能温度は、常態サンプルでは270℃、吸湿サンプルでは260℃であった。さらに、耐マイグレーション性は、400時間後短絡し、デンドライ  
5 トが観察された。絶縁抵抗は、 $2 \times 10^{12} \Omega$ であった。

尚、発明を実施するための最良の形態の項においてなした具体的な実施態様または実施例は、あくまでも、本発明の技術内容を明らかにするものであって、そのような具体例にのみ限定して狭義に解釈されるべきものではなく、本発明の精神と次に記載する特許請求の範囲内で、いろ  
10 いろと変更して実施することができるものである。

## 産業上の利用の可能性

このように本発明では、特に、感光性ドライフィルムレジストとして用いた場合、(1)水系現像性の実現および向上、(2)イミド化フィルムとしての利用性の向上、(3)硬化後物性の向上、(4)プリント  
15 配線板製造の簡素化、という各特性を実現することができる。

したがって、本発明は、FPC等のプリント配線板を製造する産業、例えば電子部品用の樹脂材料を製造する樹脂産業分野に好適に用いることができるだけでなく、このようなプリント配線板を用いる電子機器  
20 の産業分野に好適に用いることができる。

200

## 請求の範囲

1. 必須成分として (A) ベース樹脂成分および (B) (メタ) アクリル系化合物を含んでおり、

5      上記 (A) ベース樹脂成分として、(A-1) その構造中に水酸基およびカルボキシル基の少なくとも一方を含有するポリイミド樹脂、(A-2) その構造中に水酸基およびカルボキシル基の少なくとも一方を含有するポリアミド樹脂、および (A-3) 感光性イミド (メタ) アクリルシロキサンオリゴマーの少なくとも何れかである感光性樹脂組成物。

10      2. 上記ベース樹脂成分が、上記 (A-1) ポリイミド樹脂または (A-2) ポリアミド樹脂であるとともに、

15      上記 (B) (メタ) アクリル系化合物が、(メタ) アクリル化合物、エポキシ (メタ) アクリレート、ポリエステル (メタ) アクリレート、ウレタン (メタ) アクリレート、イミド (メタ) アクリレートからなる群より選ばれる少なくとも 1 種の化合物である請求の範囲 1 に記載の感光性樹脂組成物。

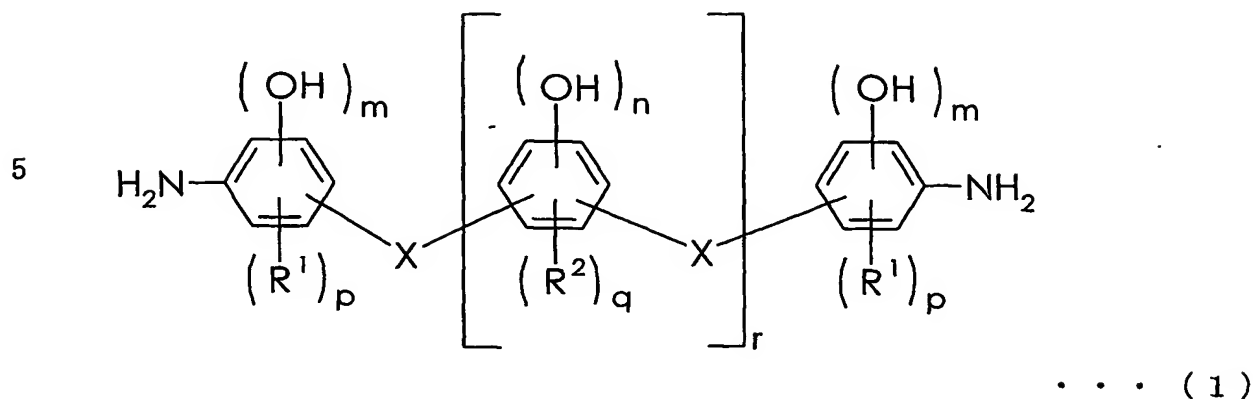
3. 上記 (A-1) ポリイミド樹脂が、原料の一部にアミノ基含有フェノール誘導体を用いたポリイミド樹脂である (A-1-1) フェノール性水酸基含有ポリイミド樹脂であり、

20      上記アミノ基含有フェノール誘導体は、2 つ以上のフェノール化合物が、原子または原子団を介して鎖状に結合しており、かつ両端のフェノール化合物が、ベンゼン環の水素原子の 1 つがアミノ基で置換されている化合物である請求の範囲 2 に記載の感光性樹脂組成物。

4. 上記 (A-1-1) フェノール性水酸基含有ポリイミド樹脂の原料

201

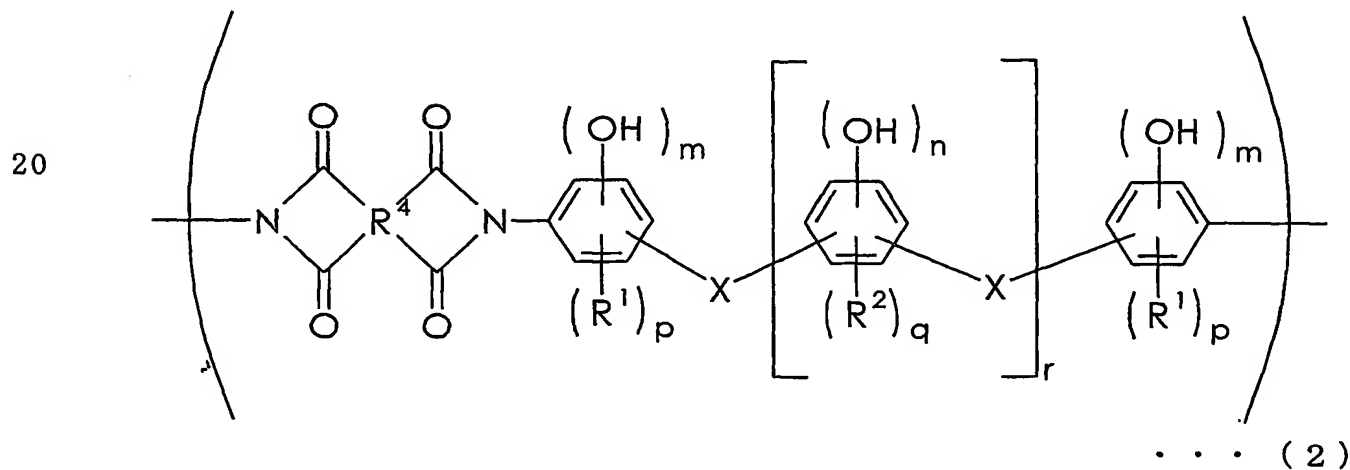
として用いられる上記アミノ基含有フェノール誘導体は、次に示す一般式(1)



(式中、 $R^1$ および $R^2$ は同一であっても異なってもよいが、水素原子、炭素数1～9のアルキル基、炭素数2～10のアルコキシ基、または $COOR^3$ ( $R^3$ は水素原子または炭素数1～9のアルキル基を示す。)  
 10 )であり、Xは $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)(C_2H_5)-$ 、または $-C(CF_3)_2-$ を示し、mおよびpは  
 $m + p = 4$ を満たす0以上の整数、nおよびqは $n + q = 4$ を満たす0  
 15 以上の整数、rは0～10の何れかの整数である。)

で表される化合物である請求の範囲3に記載の感光性樹脂組成物。

5. 上記(A-1)ポリイミド樹脂として、次に示す一般式(2)



## 202

(式中、 $R^1$ および $R^2$ は同一であっても異なってもよいが、水素原子、炭素数1～9のアルキル基、炭素数2～10のアルコキシ基、または $COOR^3$  ( $R^3$ は水素原子または炭素数1～9のアルキル基を示す。

)であり、 $X$ は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)(C_2H_5)-$ 、または $-C(CF_3)_2-$ であり、 $R^4$ は芳香族テトラカルボン酸二無水和物の残基を示し、 $m$ および $p$ は $m+p=4$ を満たす0以上の整数、 $n$ および $q$ は $n+q=4$ を満たし、かつ $n$ は0以上の整数、かつ $q$ は0以上の整数、 $r$ は0～3の何れかの整数である。)

で表される繰り返し単位を少なくとも1つ含有するポリイミド樹脂が用いられる請求の範囲2に記載の感光性樹脂組成物。

6. 上記(A-1)ポリイミド樹脂または(A-2)ポリアミド樹脂の重量平均分子量が5000以上100000以下である請求の範囲2に記載の感光性樹脂組成物。

7. 上記(A-1)ポリイミド樹脂または(A-2)ポリアミド樹脂の水酸基当量が5000以下である請求の範囲2に記載の感光性樹脂組成物。

8. 上記(A-1)ポリイミド樹脂または(A-2)ポリアミド樹脂の水酸基当量が3000以下である請求の範囲7に記載の感光性樹脂組成物。

9. 上記(B) (メタ) アクリル系化合物として、1分子内に少なくとも1つのエポキシ基および少なくとも1つの(メタ)アクリル基を有する化合物が用いられる請求の範囲2に記載の感光性樹脂組成物。

10. 上記(B) (メタ) アクリル系化合物として、1分子内に少なくとも2つの水酸基を含有するエポキシ(メタ)アクリレートが用いられ



## 203

る請求の範囲2に記載の感光性樹脂組成物。

11. さらに、(C)副成分として、(C-1)光反応開始剤、増感剤  
および光重合助剤の少なくとも1種、(C-2)難燃剤、(C-3)エ  
ポキシ樹脂、(C-4)硬化促進剤および/または硬化剤から選択され  
る少なくとも1種を含有する請求の範囲2に記載の感光性樹脂組成物。

12. 上記ベース樹脂成分が(A-1)ポリイミド樹脂であり、当該(A-1)ポリイミド樹脂が、その構造中に水酸基を含有するポリイミド樹脂に、炭素-炭素二重結合を有する化合物を反応させて得られる(A-1-2)感光性ポリイミド樹脂であるとともに、

上記(B)(メタ)アクリル系化合物が、(メタ)アクリル化合物、エポキシ(メタ)アクリレート、ポリエステル(メタ)アクリレート、ウレタン(メタ)アクリレート、イミド(メタ)アクリレートからなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物であり、

さらに、(C)副成分として、(C-1)光反応開始剤、増感剤および光重合助剤の少なくとも1種を含有する請求の範囲1に記載の感光性樹脂組成物。

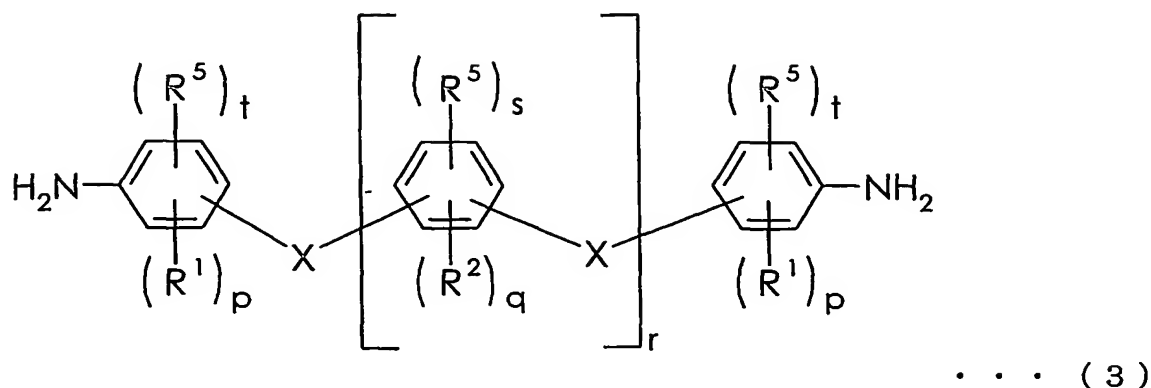
13. 上記(A-1-2)感光性ポリイミド樹脂として、原料の一部にアミノ基含有フェノール誘導体を用いたポリイミド樹脂である、フェノール性水酸基含有ポリイミド樹脂が用いられ、

上記アミノ基含有フェノール誘導体は、2つ以上のフェノール化合物が、原子または原子団を介して鎖状に結合しており、かつ両端のフェノール化合物が、ベンゼン環の水素原子の1つがアミノ基で置換されている化合物である請求の範囲12に記載の感光性樹脂組成物。

14. 上記フェノール性水酸基含有ポリイミド樹脂の原料として用いら

204

れる上記アミノ基含有フェノール誘導体は、次に示す一般式(3)



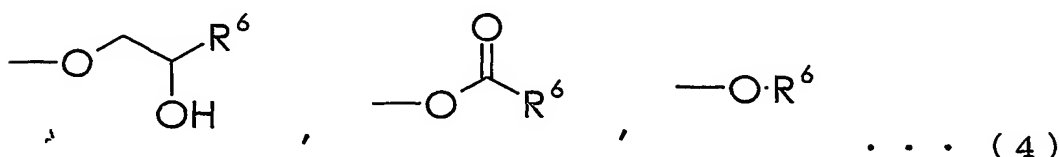
(式中、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は同一であっても異なってもよいが、水素原子、炭素数1～9のアルキル基、炭素数2～10のアルコキシ基、またはCOOR<sup>3</sup>(R<sup>3</sup>は水素原子または炭素数1～9のアルキル基を示す。

10)であり、Xは—O—、—S—、—SO<sub>2</sub>—、—C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>—、—CH<sub>2</sub>—、—C(CH<sub>3</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)—、またはC(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>—を示し、R<sup>5</sup>は同一であっても異なってもよいが、—OH、または構造中に炭素—炭素二重結合を含む不飽和有機基であるとともに、全てのR<sup>5</sup>には—OHおよび

15. 上記不飽和有機基の双方が含まれ、かつ、一方の基が少なくとも1個以上含まれており、tおよびpはt+p=4を満たす0以上の整数、sおよびqはs+q=4を満たす0以上の整数、rは0～10の何れかの整数である。)

で表される化合物である請求の範囲13に記載の感光性樹脂組成物。

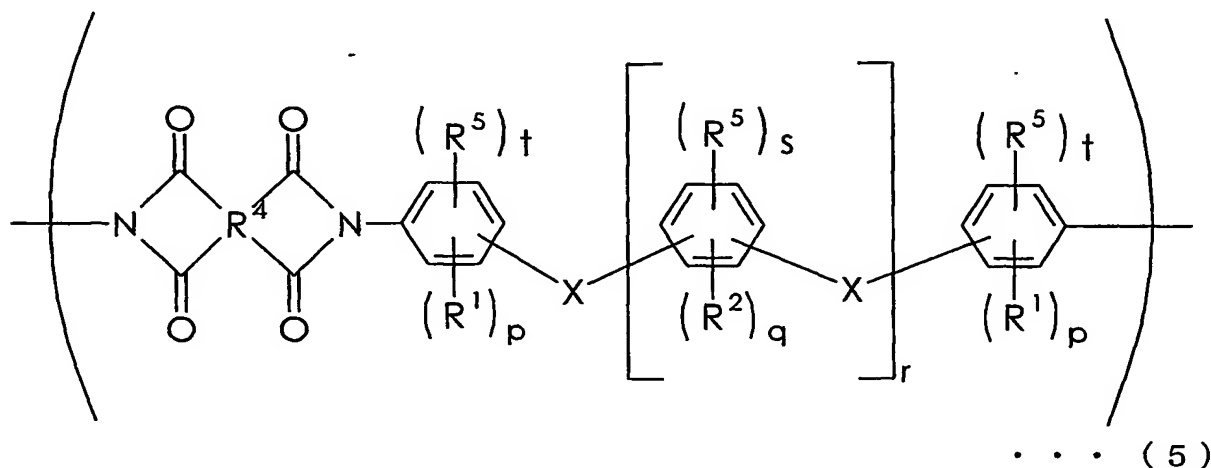
20 15. 上記不飽和有機基は、次に示す群(4)



(式中、R<sup>6</sup>は、炭素—炭素二重結合を含む1価の有機基である。)

から選ばれる有機基である請求の範囲 1 4 に記載の感光性樹脂組成物。

16. 上記(A-1-2)感光性ポリイミド樹脂として、次に示す一般式(5)



(式中、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は同一であっても異なってもよいが、水素原子、炭素数1～9のアルキル基、炭素数2～10のアルコキシ基、またはCOOR<sup>3</sup>(R<sup>3</sup>は水素原子または炭素数1～9のアルキル基を示す。

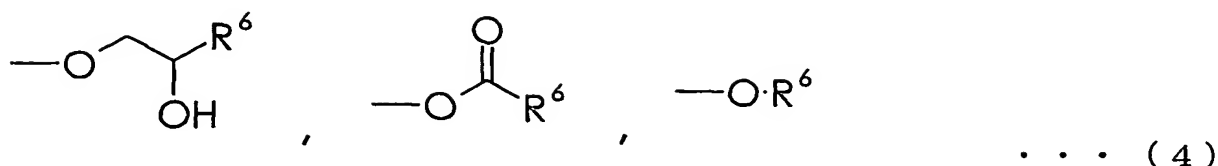
) であり、Xは $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-CH_2-$

一、 $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)-$ 、または $\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ であり、 $\text{R}^4$ は芳香族テトラカルボン酸二無水和物の残基を示し、 $\text{R}^5$ は同一であっても異なってもよいが、 $-\text{OH}$ 、または構造中に炭素-炭素二重結合を含む不飽和有機基であるとともに、全ての $\text{R}^5$ には $-\text{OH}$ および上記不飽和有機基の双方が含まれ、かつ、一方の基が少なくとも1個以上含まれており、 $t$ および $p$ は $t + p = 4$ を満たす0以上の整数、 $s$ および $q$ は $s + q = 4$ を満たす0以上の整数、 $r$ は0~10の何れかの整数である。)

で表される繰返し単位を少なくとも 1 つ含有するポリイミド樹脂が用いられる請求の範囲 12 に記載の感光性樹脂組成物。

17. 上記不飽和有機基は、次に示す群(4)

206



(式中、R<sup>6</sup>は、炭素—炭素二重結合を含む1価の有機基である。)

5 から選ばれる有機基である請求の範囲16に記載の感光性樹脂組成物。

18. 上記(A-1-2)感光性ポリイミド樹脂の重量平均分子量が、5000以上20000以下である請求の範囲12に記載の感光性樹脂組成物。

10 19. 上記フェノール性水酸基含有ポリイミド樹脂におけるフェノール性水酸基1個あたりの重量平均分子量が1000以下である請求の範囲13に記載の感光性樹脂組成物。

20. 上記(B)(メタ)アクリル系化合物として、1分子内に少なくとも1つのエポキシ基および少なくとも1つの(メタ)アクリル基を有する化合物が用いられる請求の範囲12に記載の感光性樹脂組成物。

15 21. 上記(B)(メタ)アクリル系化合物として、1分子内に少なくとも2つの水酸基を含有するエポキシ(メタ)アクリレートが用いられる請求の範囲12に記載の感光性樹脂組成物。

22. さらに、(C)副成分として、(C-2)難燃剤、(C-3)エポキシ樹脂、(C-4)硬化促進剤および/または硬化剤から選択される少なくとも1種を含有する請求の範囲12に記載の感光性樹脂組成物。

23. 上記ベース樹脂成分が(A-1)ポリイミド樹脂であり、当該(A-1)ポリイミド樹脂が、重合性官能基を含有し、かつ、カルボキシル基および水酸基の少なくとも一方を含有する(A-1-3)可溶性ポ

## 207

リイミド樹脂であるとともに、

さらに、(D) 貯蔵安定用添加剤として、重合禁止剤、安定剤および酸化防止剤からなる群より選ばれる少なくとも1種を含有する請求の範囲2に記載の感光性樹脂組成物。

5 24. 上記(A-1-3)可溶性ポリイミド樹脂は、重合性官能基として、ビニル基、および(メタ)アクリル基からなる群より選ばれる少なくとも1種の官能基を含有する請求の範囲23に記載の感光性樹脂組成物。

10 25. 上記(D)貯蔵安定用添加剤として、ハイドロキノン系化合物、ヒンダードフェノール系化合物、ニトロソアミン系化合物、芳香族アミンからなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物が用いられる請求の範囲23に記載の感光性樹脂組成物。

15 26. 有機溶媒に溶解した状態で、室温で7日間放置した場合の粘度上昇率が0%以上20%以下である請求の範囲23に記載の感光性樹脂組成物。

20 27. さらに、(C)副成分として、(C-1)光反応開始剤、増感剤および光重合助剤の少なくとも1種、(C-2)難燃剤、(C-3)エポキシ樹脂、(C-4)硬化促進剤および/または硬化剤から選択される少なくとも1種を含有する請求の範囲23に記載の感光性樹脂組成物。

28. 上記ベース樹脂成分が(A-3)感光性イミド(メタ)アクリルシロキサンオリゴマーであるとともに、

上記(B)(メタ)アクリル系化合物が不飽和二重結合を2個以上有する(B-1)多不飽和(メタ)アクリル系化合物であり、

## 208

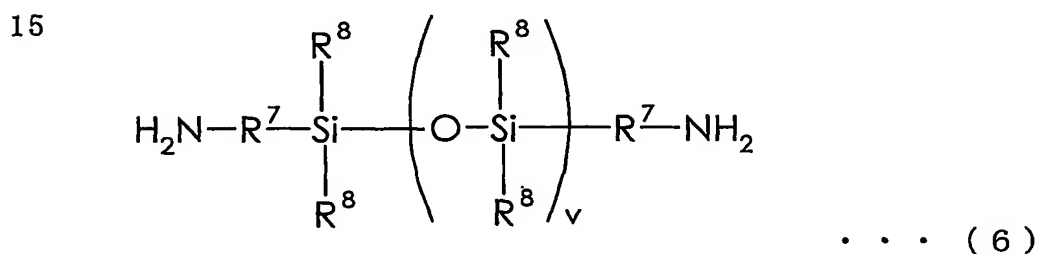
さらに、上記（A-3）感光性イミド（メタ）アクリルシロキサンオリゴマー100重量部に対して、上記（B-1）多不飽和（メタ）アクリル系化合物を5～200重量部の範囲内で含む請求の範囲2に記載の感光性樹脂組成物。

- 5 29. 上記（A-3）感光性イミド（メタ）アクリルシロキサンオリゴマーは、イミドシロキサンオリゴマーと、二重結合を有するエポキシ化合物とを反応させて得られるものであり、

10 上記イミドシロキサンオリゴマーは、ジアミンとテトラカルボン酸二無水物とを反応させた後にイミド化して得られるものである請求の範囲28に記載の感光性樹脂組成物。

30. 上記ジアミンとして、少なくとも、シロキサンジアミンが用いられる請求の範囲29に記載の感光性樹脂組成物。

31. 上記シロキサンジアミンとして、少なくとも、次に示す一般式（6）



20 （ただし、式中R<sup>7</sup>は-C<sub>u</sub>H<sub>2u</sub>-または-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-であり、R<sup>8</sup>はメチル基、エチル基またはフェニル基であり、uは1～6の何れかの整数であり、vは2～50の何れかの整数である。）

で示されるジアミノポリシロキサンが用いられる請求の範囲30に記載の感光性樹脂組成物。

32. 上記ジアミンとしてジアミノポリシロキサンを用いる場合、上記

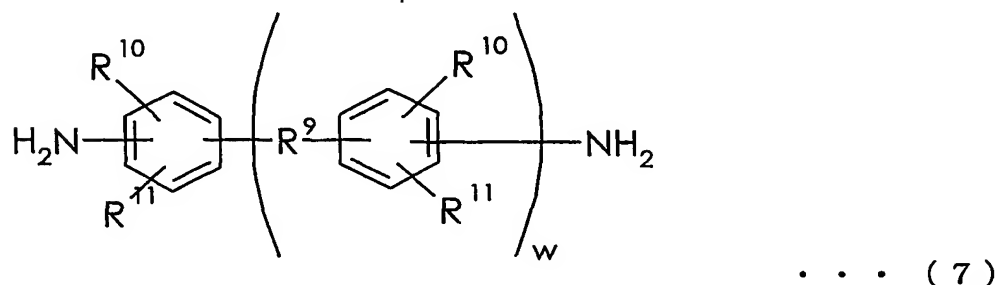
ジアミンの合計を100モル%としたときに、上記ジアミノポリシロキサンが5～70モル%の範囲内で用いられる請求の範囲31に記載の感光性樹脂組成物。

33. 上記ジアミンとして、さらに、フェノール性水酸基を有するジアミン、またはカルボキシル基を有するジアミンが用いられる請求の範囲29に記載の感光性樹脂組成物。

34. 上記ジアミンとしてフェノール性水酸基を有するジアミンを用いる場合には、上記ジアミンの合計100モル%に対して、テトラカルボン酸二無水物の合計を50～95モル%の範囲内とする請求の範囲33に記載の感光性樹脂組成物。

35. 上記ジアミンとしてカルボキシル基を有するジアミンを用いる場合には、上記テトラカルボン酸二無水物の合計100モル%に対して、ジアミンの合計を50～95モル%の範囲内とする請求の範囲33に記載の感光性樹脂組成物。

36. 上記フェノール性水酸基またはカルボキシル基を有するジアミンとしては、次に示す一般式(7)



(ただし、式中R<sup>9</sup>は、直接結合または-O-, -S-, -CO-, -SO<sub>2</sub>-, -SO-, -CH<sub>2</sub>-, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-, -O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-O-から選択される

## 210

二価の基であり、 $R^{10}$ は $-OH$ または $-COOH$ であり、 $R^{11}$ は水素原子、メチル基、またはハロゲン原子を示す。)

で示される芳香族ジアミン化合物が用いられる請求の範囲33に記載の感光性樹脂組成物。

5 37. さらに、(C) 副成分として、(C-2) 難燃剤を含んでいる請求の範囲28に記載の感光性樹脂組成物。

38. 上記(C-2) 難燃剤は、上記(A-3) 感光性イミド(メタ) アクリルシロキサンオリゴマー100重量部および上記(B-1) 多不飽和(メタ) アクリル系化合物を5~200重量部に対して、5~200重量部の範囲内で含む請求の範囲37に記載の感光性樹脂組成物。

39. 上記(C-2) 難燃剤として、リン酸エステル、縮合リン酸エステル、亜リン酸エステル、ホスファゼン化合物、ホスフィンオサイド、ホスフィン、含ハロゲンリン酸エステル、含ハロゲン縮合リン酸エステル、含ハロゲン(メタ) アクリル系化合物、オルガノポリシロキサン化合物から選択される少なくとも1種以上の化合物が用いられる請求の範囲37に記載の感光性樹脂組成物。

40. さらに、(C-1) 光反応開始剤、増感剤、光重合助剤から選択される少なくとも1種、(C-3) エポキシ樹脂、(C-4) 硬化促進剤および/または硬化剤から選択される少なくとも1種を含有する請求の範囲28に記載の感光性樹脂組成物。

41. 請求の範囲1ないし40の何れか1項に記載の感光性樹脂組成物から製造される感光性ドライフィルムレジスト。

42. さらに、その表面にエポキシ樹脂層が形成されている請求の範囲41に記載の感光性ドライフィルムレジスト。



## 2 1 1

4 3. 現像液として、40℃、1重量%の水酸化ナトリウムを用いるとともに、現像手段としてスプレー現像機を用いた場合に、

スプレー圧0.85MPaの条件下での溶解時間が、180秒以下となっている請求の範囲41に記載の感光性ドライフィルムレジスト。

5 4 4. 上記溶解時間が20秒以上となっている請求の範囲43に記載の感光性ドライフィルムレジスト。

4 5. 現像液として、40℃、1重量%濃度の水酸化ナトリウム水溶液を用いるとともに、現像手段としてスプレー現像機を用いた場合に、

10 スプレー圧0.85MPaの条件下における溶解時間の変化量が、室温で7日間放置した前後で、±20%の範囲内となっている請求の範囲41に記載の感光性ドライフィルムレジスト。

4 6. 請求の範囲41ないし45の何れか1項に記載の感光性ドライフィルムレジストからなる層を備えるとともに、

15 感光性ドライフィルムレジストの表面を保護する保護フィルム、および感光性ドライフィルムレジストを支持する支持体フィルムの少なくとも一方を備える積層体。

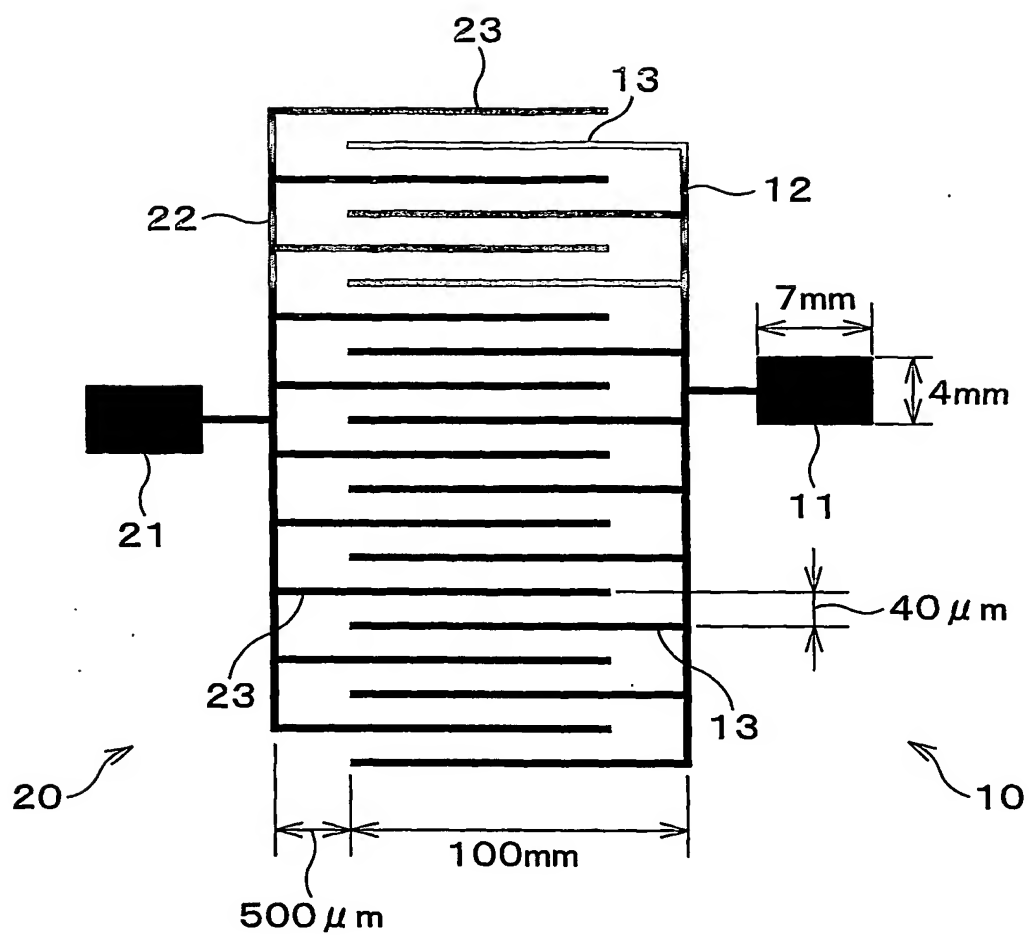
4 7. 請求の範囲41ないし45の何れか1項に記載の感光性ドライフィルムレジストを絶縁保護層として用いるプリント配線板。

20 4 8. 請求の範囲41ないし45の何れか1項に記載の感光性ドライフィルムレジストを感光性カバーレイフィルムとして用いるフレキシブルプリント配線板。

4 9. 請求の範囲1ないし40の何れか1項に記載の感光性樹脂組成物を用いて形成される感光性カバーレイフィルムを備えているフレキシブルプリント配線板。

1/1

图 1



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/005273

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> G03F7/027, 7/037

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> G03F7/027, 7/037

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 02/97532 A1 (Kaneka Corp.), 05 December, 2002 (05.12.02), Full text (Family: none)	1-8, 11
X	WO 02/32966 A1 (Kaneka Corp.), 25 April, 2002 (25.04.02), Full text & JP 2002-258474 A	1-8, 11
X	JP 2002-3715 A (Kaneka Corp.), 09 January, 2002 (09.01.02), Full text (Family: none)	1-8, 11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
13 July, 2004 (13.07.04)Date of mailing of the international search report  
27 July, 2004 (27.07.04)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/005273

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category <sup>a</sup>	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 10-158397 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 16 June, 1998 (16.06.98), Full text (Family: none)	1-8,11
X	JP 11-217414 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 10 August, 1999 (10.08.99), Full text (Family: none)	1-8,11
X	JP 11-218917 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 10 August, 1999 (10.08.99), Full text (Family: none)	1-8,11
X	JP 11-282155 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 15 October, 1999 (15.10.99), Full text (Family: none)	1-8,11
X	JP 7-316291 A (Toshiba Corp.), 05 December, 1995 (15.12.95), Full text & US 5578697 A	1-8,11
X	JP 59-68331 A (Nitto Electric Industrial Co., Ltd.), 18 April, 1984 (18.04.84), Full text (Family: none)	1-8,11
X	JP 2002-317022 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 31 October, 2002 (31.10.02), Full text (Family: none)	1-8,11
P,X	WO 03/038526 A1 (Kaneka Corp.), 08 May, 2003 (08.05.03), Full text (Family: none)	1-8,11

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/005273

## Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
  
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

## Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:  
See extra sheet.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Claims 1 to 8 and 11 (the part connected with claim 2)

### Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/005273

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

The matter common to the groups of inventions of claims 1, 2 to 11, 12 to 27, 28 to 40, 41 to 49 is the invention according to claim 1.

The invention according to claim 1 is, however, an aggregate of plural inventions, and the search has revealed that the invention according to claim 2, which is one of the aggregate, is not novel, since it is disclosed in documents: JP 2002-3715 A (Kaneka Corp.) 2002. 01. 09, the whole, and JP 59-68331 A (Nitto Electric Industrial Co., Ltd.) 1984.04.18.

As a result, the invention according to claims 1 and 2 fall in the scope of the prior art. The above common matter is, therefore, not a special technical feature.

Accordingly, there is no matter common to all the inventions of the groups of inventions of claims 1, 2 to 11, 12 to 27, 28 to 40, 41 to 49. Since there is no other common matter which is considered to be a special technical feature in the meaning of PCT Rule 13.2, the second sentence, the technical relationship in the meaning of PCT Rule 13.1 cannot be found between those different inventions.

Further, there is no matter common to inventions according to claims 2 to 11.

The group of inventions according to claims 2 to 8 and 11 and the group of inventions according to claims 9 and 10 have no other common matter which is considered to be a special technical feature in the meaning of PCT Rule 13.2, the second sentence and accordingly, the technical relationship in the meaning of PCT Rule 13.1 cannot be found between those different inventions.

Accordingly, it is clear that the inventions of the groups of inventions of claims 1, 2 to 8 and 9 and 10, 11, 12 to 27, 28 to 40, 41 to 49 do not comply with the requirement of unity of invention.

The search has been carried out with respect to claims 1, 2 to 8 and 11, and for claim 1, the international search report has been prepared with respect to only the part connected with claim 2.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. G03F 7/027, 7/037

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. G03F 7/027, 7/037

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	WO 02/97532 A1 (鐘淵化学工業株式会社) 2002. 12. 05, 全文 (ファミリーなし)	1-8, 11
X	WO 02/32966 A1 (鐘淵化学工業株式会社) 2002. 04. 25, 全文 & J P 2002-258474 A	1-8, 11
X	J P 2002-3715 A (鐘淵化学工業株式会社) 2002. 01. 09, 全文 (ファミリーなし)	1-8, 11

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

13. 07. 2004

国際調査報告の発送日

27. 7. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

伊藤 裕美

2 H

9515

電話番号 03-3581-1101 内線 3230

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 10-158397 A (日立化成工業株式会社) 1998. 06. 16, 全文 (ファミリーなし)	1-8, 11
X	J P 11-217414 A (日立化成工業株式会社) 1999. 08. 10, 全文 (ファミリーなし)	1-8, 11
X	J P 11-218917 A (日立化成工業株式会社) 1999. 08. 10, 全文 (ファミリーなし)	1-8, 11
X	J P 11-282155 A (日立化成工業株式会社) 1999. 10. 15, 全文 (ファミリーなし)	1-8, 11
X	J P 7-316291 A (株式会社東芝) 1995. 12. 05, 全文 & US 5578697 A	1-8, 11
X	J P 59-68331 A (日東電気工業株式会社) 1984. 04. 18, 全文 (ファミリーなし)	1-8, 11
X	J P 2002-317022 A (日本化薬株式会社) 2002. 10. 31, 全文 (ファミリーなし)	1-8, 11
PX	WO 03/038526 A1 (鐘淵化学工業株式会社) 2003. 05. 08, 全文 (ファミリーなし)	1-8, 11



## 第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項(PCT17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。  
つまり、
2. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるときの国際調査機関は認めた。

特別ページ参照。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。  
請求の範囲1-8及び11 (請求の範囲2に関する部分)

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。  
☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

請求の範囲1、2-11、12-27、28-40、41-49の各発明群に係る発明に係る発明の共通の事項は、請求の範囲1に記載された発明である。

しかしながら、請求の範囲1に記載された発明は、複数の発明の集合であり、その発明の一つである、請求の範囲2に記載された発明は、調査の結果、文献JP 2002-3715 A (鐘淵化学工業株式会社) 2002.01.09, 全文、JP 59-68331 A (日東電気工業株式会社) 1984.04.18に開示されているから、新規でないことが明らかとなった。

結果として、請求の範囲1及び2に記載された発明は先行技術の域を出ないから、PCT規則13.2の第2文の意味において、この共通の事項は特別な技術的特徴ではない。

それ故、請求の範囲1、2-11、12-27、28-40、41-49に各発明群に係る発明全てに共通の事項はない。PCT規則13.2の第2文の意味において特別な技術的特徴と考えられる他の共通の事項は存在しないので、それらの相違する発明の間にPCT規則13.1の意味における技術的な関連を見いだすことはできない。

さらに、請求の範囲2-11に係る発明全てに共通の事項はない。

請求の範囲2-8及び11の発明群と特許請求の範囲9及び10の発明群は、PCT規則13.2の第2文の意味において特別な技術的特徴と考えられる他の共通の事項は存在しないので、それらの相違する発明の間にPCT規則13.1の意味における技術的な関連を見いだすことはできない。

よって、請求の範囲1、2-8及び11、9及び10、12-27、28-40、41-49に係る発明の各発明群は発明の単一性の要件を満たしていないことが明らかである。

請求の範囲1、2-8及び11についての調査を行い、請求の範囲1に関しては、請求の範囲2に関する部分のみに関して、国際調査報告を作成した。